ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 NOVEMBRE 1906,

PRÉSIDENCE DE M. H. POINCARÉ.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Observations relatives aux équilibres éthérés et aux déplacements réciproques entre la glycérine et les autres alcools.* Note de M. **Berthelot.**

A l'époque déjà ancienne où j'ai découvert les alcools polyatomiques et la trivalence de la glycérine, mon attention s'était portée sur les déplacements réciproques entre cette substance et l'alcool proprement dit, type des monovalents. Par une première série d'expériences, publiées dans les *Annales de Chimie* (3e série, t. XLI, 1854) et reproduites dans le second Volume de ma *Chimie organique fondée sur la synthèse* (1860), j'ai étudié, en détail et sur une quinzaine de glycérides purs, dérivés d'acides à poids moléculaires très différents, faibles et considérables, ainsi que sur certains glycérides naturels, les déplacements réciproques à l'égard d'un même acide, entre la glycérine et l'alcool, l'un libre, l'autre combiné. Je l'ai fait à 100° et à la température ordinaire; j'ai montré la *décomposition plus facile des glycérides à poids moléculaire peu élevé, comparés aux glycérides supérieurs;* j'ai établi la *formule exacte* de ces déplacements, leur *généralité* en fait et leur *interprétation* et *théorie :* en tant que dépendant de la température, des proportions relatives des deux alcools et de la nature spéciale de l'acide mis en présence.

Si je rappelle ces lois et ces résultats pratiques, c'est que la plupart viennent d'être l'objet de nouvelles études, avec conclusions similaires.

La réciprocité des réactions à été particulièrement démontrée par mes recherches sur un certain nombre de cas, et cela conformément à la théo-

rie des équilibres éthérés, dont ils ont fourni les premiers exemples définis et interprétations.

Rappelons encore que ces expériences ont été réalisées, les unes directement, en opposant les deux alcools purs, sans aucun intermédiaire et *sans addition d'eau;* ce qui montre que celle-ci ne joue aucun rôle absolu dans les cas de cette espèce; bien que son addition intervienne dans des équilibres plus complexes pour modifier les proportions relatives des produits, ainsi que la mise en liberté d'une partie de l'acide.

Les autres expériences ont eu lieu, toujours dans mes études et d'une manière générale, avec le concours de l'acide chlorhydrique, qui remplit dans ce cas, comme dans celui de la formation des éthers, la fonction d'accélérateur : sans doute à cause de son aptitude à former des hydrates inégalement dissociables. En fait, il opère d'une façon efficace, même à froid, avec équilibre et réciprocité des transformations; celles-ci variant également suivant que l'on opère avec ou sans addition d'eau : les glycérides peuvent être ainsi changés en éthers et les éthers en glycérides.

J'ai montré que d'autres acides, tels que l'acide acétique, provoquent les mêmes phénomènes que l'acide chlorhydrique.

J'ai établi d'ailleurs ce fait général, alors nouveau, que l'acide chlorhydrique concentré, agissant seul, c'est-à-dire sans alcool, détermine l'hydratation des corps gras neutres et leur dédoublement en acides gras et glycérine; avec apparition simultanée de petites quantités de chlorhydrines, dernières traces des réactions intermédiaires.

Ces études ont été l'un des points de départ des travaux d'ensemble que j'ai exécutés de 1853 à 1862 sur l'équilibre des composés éthérés, et plus généralement sur les composés dédoublables par fixation des éléments de l'eau (hydrolyse) ([1]).

Qu'il me soit permis de rappeler en terminant que les mots récents d'*hydrolyse,* ou d'*alcoolyse,* sont synonymes avec les dénominations anciennes de dédoublements opérés par l'eau, ou par l'alcool; ils n'ajoutent rien ni aux faits, ni à leur interprétation, pas plus que le mot *catalyse* substitué aux mots actions de contact ou de présence ([2]).

([1]) Voir entre autres : *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, 1860, p. 548 à 571, et *passim.*

([2]) Voir *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 534 à 657.

ASTRONOMIE. — *Méthode nouvelle et rapide pour la détermination des erreurs de division d'un cercle méridien.* Note de M. **Lœwy**.

A quelque point de vue qu'on l'examine, le mode habituel d'opération pour la détermination des corrections des divisions est donc peu recommandable. En mettant à profit les divers procédés d'évaluation exposés, il sera maintenant démontré comment on peut, par des répétitions plus ou moins nombreuses des lectures successives, atteindre toute l'approximation que comporte le problème donné.

Parmi les lectures faites à l'occasion d'un des trois groupes, il y en a un certain nombre qui sont uniquement exécutées en faveur des traits des deux autres séries. C'est ainsi, par exemple, que les opérations relatives au groupe (*b*) sont, dans une notable proportion, destinées à fournir des corrections pour les groupes (*a*) et (*c*). Afin d'écarter toute équivoque, les mesures correspondant aux distances angulaires successives d'un groupe considéré lui seront entièrement attribuées. Pour établir alors le bilan du travail accompli, il suffira de connaître le nombre des opérations concernant un seul trait; il reste le même pour toutes les autres divisions du groupe. C'est en partant de cet ordre d'idées qu'il faut compter les opérations à effectuer. Les deux microscopes étant placés respectivement aux distances angulaires 6°, 12°, 4°, on trouvera notées, ci-après, pour chacune des trois situations considérées, les mesures à accomplir en tenant compte des répétitions de lectures $\alpha, \beta, \ldots, \alpha', \beta', \ldots$.

Microscopes à la distance 6°.			Microscopes à la distance 12°.			Microscopes à la distance 4°.		
α lectures pour		d_1	α' lect. pour		d_1	α'' lect. pour		d_1
β	»	d_2	β'	»	d_2	β''	»	d_2
γ	»	d_3	γ'	»	d_3	γ''	»	d_3
η	»	$\Delta_{174,180}$	η'	»	$\Delta_{28,40}$; $\Delta_{148,160}$; $\Delta_{88,100}$	δ	»	d_4
			η''	»	$\Delta_{78,90}$; $\Delta_{138,150}$			
θ	»	$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \end{pmatrix}^{60}_{\substack{66\\72}}$	θ'	»	$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \end{pmatrix}$	ζ	»	d_5
						η'''	»	$\Delta_{176,180}$
						θ''	»	$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \end{pmatrix}^{72}_{\substack{76\\80}}$

Les d_1, d_2, d_3 du groupe (*a*) se rapportent à E_6; dans le groupe (*b*), à E_{12}; les d_1, d_2, d_3, d_4, d_5 du groupe (*c*), à E_4. Les trois divisions auxquelles correspondent les différences de lectures D_1 et D_2 sont inscrites en dehors des parenthèses. On aura ainsi une valeur des corrections

E_{66}, E_{42}, E_{76}. Les symboles $\Delta_{174,180}$, $\Delta_{28,40}$, $\Delta_{148,160}$, $\Delta_{88,100}$, $\Delta_{78,90}$, $\Delta_{138,150}$, $\Delta_{176,180}$, indiquent qu'au moyen des intervalles connus i, on obtiendra respectivement E_{174}, E_{28}, E_{148}, E_{88}, E_{78}, E_{138}, E_{176}.

La comparaison de ce dernier Tableau avec celui déjà donné (p. 626) jette une vive lumière sur l'économie de la méthode. On voit dans le premier Tableau que, pour E_{12}, par exemple, la seule relation (1) est obtenue lorsque les deux microscopes sont placés à la distance angulaire 12°, tandis que les cinq autres relations proviennent de mesures accomplies à l'occasion de l'évaluation des positions des traits 96°, 6°, 4°, 64° et 124°; dans le dernier Tableau se trouve indiquée la totalité des opérations à accomplir, les microscopes étant placés à 12°. Ces opérations fournissent à la fois, en outre de E_{12} : E_{28}, E_{148}, E_{88}, E_{42}, E_{78}, E_{138}.

Dans une situation quelconque des deux microscopes, destinée à faire connaître E_r, par exemple, le nombre des lectures, faites en faveur d'autres traits du même groupe qui comprend E_r, est toujours égal à celui des opérations effectuées réciproquement dans le même groupe pour obtenir de nouvelles déterminations de E_r. Par conséquent, la somme

$$\alpha + \beta + \gamma + \eta + 2\theta = \Sigma_1$$

représente le nombre des lectures nécessaires pour déterminer une correction quelconque du groupe (a); $\alpha' + \beta' + \gamma' + 3\eta' + 2\eta'' + 2\theta' = \Sigma_2$ indique de même le nombre des lectures relatives au groupe (b);

$$\alpha'' + \beta'' + \gamma'' + \delta + \zeta + \eta''' + 2\theta'' = \Sigma_3$$

correspond au nombre des lectures concernant une division du groupe (c).

L'évaluation des 29 grandeurs : f, f_1, f_2, f_3; φ, φ_1; ψ, ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4; α, β, γ, η, θ; α', β', γ', η', η'', θ'; α'', β'', γ'', δ, ζ, η''', θ'', permettra de réaliser, avec le minimum de travail, le maximum de précision et d'homogénéité.

On trouve, au moyen de l'ensemble des équations relatives à chaque trait du Tableau (p. 626), les valeurs cherchées E_6, E_{12}, E_4.

$$\begin{aligned}(3 + 3f + 2f_1 + 2f_2 + 6f_3)\,E_6 = {} & [-2d_1 + d_2 + d_3]_6 + f[-d_1 - d_2 - d_3 + 3\Delta_{6,180}]_{174} \\ & + f_1[-D_1 + D_2]_{24} + f_2[-D_1 + D_2]_{66} + f_3[-d_1 - d_2 - d_3 + 3\Delta_{6,54}]_{48} + f_3[-d_1 - d_2 - d_3 + 3\Delta_{6,90}]_{84} \\ & + E_{18} + (f_1 - f)\,E_{162} + f_1 E_{30} + (f_2 - f_3)\,E_{72} + f_2 E_{120} + f_3(3E_{54} + 3E_{90} - E_{144}),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(3 + 6\varphi + 15\varphi_1)\,E_{12} = {} & [-2d_1 + d_2 + d_3]_{12} + \varphi(-d_1 - d_2 + 2d_3)_{96} + \varphi(-d_1 - d_2 + 2d_3)_6 \\ & + \varphi_1[-2(d_1+d_2+d_3) + 3(d_4+d_5)]_4 + \varphi_1[-2(d_1+d_2+d_3) + 3(d_4+d_5)]_{64} + \varphi_1[-2(d_1+d_2+d_3) + 3(d_4+d_5)]_{124} \\ & + E_{36} + 2\varphi(E_{108} + E_{18}) + 3\varphi_1(E_{20} + E_{140} + E_{80}),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(5 + 5\psi + 5\psi_1 + 5\psi_2 + 2\psi_3 + 3\psi_4)\,E_4 = {} & [-4d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5]_4 + \psi[-3(d_1 + d_2) + 2(d_3 + d_4 + d_5)]_{92} \\ & + \psi_1[-d_1 - d_2 - d_3 - d_4 + 4d_5]_{136} + \psi_2[-d_1 - d_2 - d_3 - d_4 - d_5 + 5\Delta_{4,180}]_{176} \\ & + \psi_3[-D_1 + D_2]_{76} + \psi_4[-d_1 - d_2 - d_3 + 3\Delta_{4,160}]_{156} \\ & + E_{20} + 2\psi E_{100} + 4\psi_1 E_{140} + (3\psi_4 - \psi_2)\,E_{160} + \psi_3 E_{80} + (\psi_3 - \psi_4)\,E_{108}.\end{aligned}$$

Les données qui figurent dans ces équations ne sont plus des lectures simples ; elles représentent des moyennes formées à l'aide des répétitions α, β, ... La première partie de chacune des trois équations est constituée par les quantités directement mesurées ; la seconde se compose des corrections relatives aux repères auxquels sont rattachés E_6, E_{12}, E_4.

Le premier terme relatif à E_6, $[-2d_1+d_2+d_3]_6$ se trouve altéré par une erreur d'observation qui aura pour expression $\varepsilon\sqrt{\frac{4}{\alpha}+\frac{1}{\beta}+\frac{1}{\gamma}}$, si ε désigne l'erreur probable d'une seule lecture effectuée à l'aide des quatre microscopes utilisés. Tous les autres termes seront affectés d'erreurs analogues. Posons, pour abréger :

Groupe (a).

1er terme...... $\frac{4}{\alpha}+\frac{1}{\beta}+\frac{1}{\gamma}=a.$

2e » ...... $\frac{1}{\alpha}+\frac{1}{\beta}+\frac{1}{\gamma}+\frac{9}{\eta}=b.$

3e » ...... $\frac{2}{\theta'}=c.$

4e » ...... $\frac{2}{\theta}=d.$

5e » ...... $\frac{2}{\alpha'}+\frac{2}{\beta'}+\frac{2}{\gamma'}+\frac{18}{\eta''}=g.$

Groupe (b).

1er terme...... $\frac{4}{\alpha'}+\frac{1}{\beta'}+\frac{1}{\gamma'}=a'.$

2e » ...... $\begin{cases}\frac{1}{\alpha'}+\frac{1}{\beta'}+\frac{4}{\gamma'}=b'.\\ \frac{1}{\alpha}+\frac{1}{\beta}+\frac{4}{\gamma}=c'.\end{cases}$

3e » ...... $\frac{12}{\alpha''}+\frac{12}{\beta''}+\frac{12}{\gamma''}+\frac{27}{\delta}+\frac{27}{\zeta}=d'.$

Groupe (c).

1er terme...... $\frac{16}{\alpha''}+\frac{1}{\beta''}+\frac{1}{\gamma''}+\frac{1}{\delta}+\frac{1}{\zeta}=a''.$

2e » ...... $\frac{9}{\alpha''}+\frac{9}{\beta''}+\frac{4}{\gamma''}+\frac{4}{\delta}+\frac{4}{\zeta}=b''.$

3e » ...... $\frac{1}{\alpha''}+\frac{1}{\beta''}+\frac{1}{\gamma''}+\frac{1}{\delta}+\frac{16}{\zeta}=c''.$

4e terme...... $\frac{1}{\alpha''}+\frac{1}{\beta''}+\frac{1}{\gamma''}+\frac{1}{\delta}+\frac{1}{\zeta}+\frac{25}{\eta'''}=d''.$

5e » ...... $\frac{2}{\theta''}=g'.$

6e » ...... $\frac{1}{\alpha'}+\frac{1}{\beta'}+\frac{1}{\gamma'}+\frac{9}{\eta'}=h.$

Soient, en outre :

ε_1 l'erreur probable de la correction d'une division-repère;

δE_6, δE_{12}, δE_4 l'erreur probable des divisions cherchées provenant des opérations de mesure; p, p_1, p_2 les poids correspondants;

$\delta' E_6$, $\delta' E_{12}$, $\delta' E_4$ l'erreur probable provenant du rattachement aux traits fondamentaux.

$$a+bf^2+cf_1^2+df_2^2+gf_3^2=k,\qquad 3+3f+2f_1+2f_2+6f_3=m,$$
$$1+(f_1-f)^2+f_1^2+(f_2-f_3)^2+f_2^2+19f_3^2=j,$$
$$a'+(b'+c')\varphi^2+d'\varphi_1^2=k_1,\qquad 3+6\varphi+15\varphi_1=m_1,$$
$$1+8\varphi^2+27\varphi_1^2=j_1,$$
$$a''+b''\psi^2+c''\psi_1^2+d''\psi_2^2+g'\psi_3^2+h\psi_4^2=k_2,\qquad 5+5\psi+5\psi_1+5\psi_2+2\psi_3+3\psi_4=m_2,$$
$$1+4\psi^2+16\psi_1^2+(3\psi_4-\psi_2)^2+\psi_3^2+(\psi_3-\psi_4)^2=j_2;$$

alors on aura

$$\delta E_6 = \frac{\sqrt{k}}{m}\varepsilon = A\varepsilon, \qquad p = \frac{m^2}{k}, \qquad \delta' E_6 = \frac{\sqrt{j}}{m}\varepsilon_1 = A_1\varepsilon_1,$$

$$\delta E_{12} = \frac{\sqrt{k_1}}{m_1}\varepsilon = B\varepsilon, \qquad p_1 = \frac{m_1^2}{k_1}, \qquad \delta' E_{12} = \frac{\sqrt{j_1}}{m_1}\varepsilon_1 = B_1\varepsilon_1,$$

$$\delta E_4 = \frac{\sqrt{k_2}}{m_2}\varepsilon = C\varepsilon, \qquad p_2 = \frac{m_2^2}{k_2}, \qquad \delta' E_4 = \frac{\sqrt{j_2}}{m_2}\varepsilon_1 = C_1\varepsilon_1.$$

Nous allons maintenant procéder à la détermination des vingt-neuf inconnues $f, f_1, f_2, \ldots; \alpha, \beta, \ldots;$ qui figurent directement ou implicitement dans les coefficients A, B, C; A_1, B_1, C_1. Leurs valeurs seront fournies par des équations établies conformément aux conditions que ces inconnues sont appelées à remplir. Ces conditions sont les suivantes :

1° Rendre minima et approximativement égaux entre eux A, B, C, afin d'obtenir des positions de toutes les divisions avec la même exactitude.

2° Satisfaire à cette nécessité dictée par la pratique que l'ensemble des opérations à exécuter dans une même séance ne dépasse pas une certaine durée, afin que l'on puisse avoir confiance dans la stabilité des microscopes, pendant ce temps. Par suite, les sommes $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3$ doivent rester inférieures à une certaine limite, pour laquelle l'expérience a indiqué 15.

3° Obtenir pour les facteurs du rattachement A_1, B_1, C_1, une valeur commune $\frac{1}{n}$, n étant un nombre aussi grand que possible.

Si ces desiderata étaient les seuls à considérer, on pourrait, au moyen des relations $A_1 = B_1 = C_1 = \frac{1}{n}$, éliminer trois des inconnues dans les équations précédentes, en les remplaçant par une fonction de n.

Il faudrait de même se servir des équations $\Sigma_1 = \Sigma_2 = \Sigma_3 = 15$ pour diminuer le nombre des inconnues $\alpha, \beta, \ldots, \alpha', \beta', \ldots$. Mais il y a encore à satisfaire à d'autres obligations. En effet, il importe en outre de rattacher aux traits-repères quatre autres séries de divisions, avec une précision égale à celle qu'on veut réaliser pour les trois groupes déjà considérés (*a*), (*b*), (*c*). L'intérêt de l'homogénéité exige ainsi que les nouveaux coefficients du rattachement D_1, E_1, F_1, G_1 acquièrent aussi une valeur presque identique à $\frac{1}{n}$. L'ensemble des expressions qui traduirait toutes ces conditions est inextricable. On ne peut arriver à leur résolution que par des approximations successives.

La première grandeur à chercher est $\frac{1}{n}$. Voici comment il convient de

procéder : en examinant à part la structure de chacun de ces sept systèmes d'équations relatives aux sept groupes, on parvient à une estimation assez plausible de α, β ; α', β' ; .... Ces nombres étant connus, il est facile de calculer les coefficients a, b, c, ... Ces grandeurs étant obtenues, on néglige provisoirement les relations $A_1 = B_1 = C_1 = D_1 = E_1 = F_1 = G_1 = \frac{1}{n}$.

On se trouve alors en présence des expressions δE_6, δE_{12}, ..., où l'on peut considérer $f, f_1, \ldots, \varphi, \varphi_1, \ldots$ comme des variables indépendantes. On forme les équations du minimum en posant

$$\frac{d(\delta E_6)}{df} = 0, \quad \frac{d(\delta E_6)}{df_1} = 0, \quad \ldots; \quad \frac{d(\delta E_{12})}{d\varphi} = 0, \quad \frac{d(\delta E_{12})}{d\varphi_1} = 0, \quad \ldots.$$

Ces équations permettent de conclure les facteurs $f, f_1, f_2, \ldots, \varphi, \varphi_1, \ldots$.

A l'aide de ces nombres, on déduit pour chaque groupe les valeurs correspondantes des A, B, C, D, E, F, G; A_1, B_1, C_1, D_1, E_1, F_1, G_1. On cherche ensuite comment il faut modifier les valeurs admises d'abord pour α, β, ... pour réduire autant que possible les coefficients A_1, B_1, C_1, D_1, E_1, F_1, G_1. On reconnaît ainsi finalement que le chiffre $n = 4$ est une limite que l'on ne saurait franchir sans inconvénient.

Il est vrai, si l'on ne fixe pas de limite pour les sommes Σ_1, Σ_2, Σ_3, qu'on pourrait rendre n beaucoup plus grand. Dans ce cas, il faudrait discuter un ensemble de nombreuses séries de traits (11 par exemple); on parviendrait alors à rattacher directement à l'origine et aux repères les positions de tous les degrés du cercle. L'influence des corrections-repères, elles-mêmes multipliées par un faible facteur, deviendrait presque négligeable, mais cette manière de procéder donnerait lieu à des complications presque inadmissibles.

Ce premier résultat constitue un critérium pour la portée de la nouvelle méthode; on se convaincra que l'on peut satisfaire d'une manière complète à tous les desiderata formulés au début.

Il montre d'abord que l'on possède la faculté de rattacher, sans la moindre inexactitude sensible, les 70 traits des sept groupes aux divisions-repères réparties sur toute la circonférence, traits que l'on peut à leur tour considérer comme directement connus par rapport à l'origine; il en sera de même pour tous les autres degrés et les subdivisions. En effet, en admettant même, ce qui est plus que suffisant, que l'erreur probable d'une division-repère, étudiée seulement à deux microscopes, soit $\varepsilon = \pm 0'',03$, on aurait comme élément d'appréciation pour l'inexactitude du rattache-

ment $\pm \frac{0'',03}{4} = \pm 0'',0075$, quantité qui devient encore plus faible si l'on a recours à quatre ou six microscopes.

En appliquant la nouvelle méthode jusqu'à la recherche directe des corrections de 5 minutes en 5 minutes, l'incertitude du rattachement restera toujours négligeable et sera loin de l'erreur probable de mesure pour laquelle on a supposé la très faible valeur de $\pm 0'',02$.

Il a été expliqué comment, au moyen de divers procédés, on arrive à six déterminations pour E_6, E_{12} et E_4. Le nombre et la formation des équations qui y ont conduit ne sont pas arbitraires; les conditions $n = 4$, $\Sigma_1 = \Sigma_2 = \Sigma_3 = 14$ à 15, dans la première solution, et 13 à 14 dans la seconde, ne laissent subsister aucune incertitude sur la quantité et le choix de ces relations. En effet, si le chiffre des opérations pour évaluer une correction est fixé *a priori*, par exemple à 14, on aurait, s'il s'agissait de E_{90}, le poids correspondant $p = 7$; afin de satisfaire au principe d'obtenir avec le minimum de travail une précision uniforme dans la position des traits, il est nécessaire, dès lors, que les poids de toutes les corrections cherchées deviennent à peu de chose près égaux à 7.

Il faut donc constituer les équations de telle sorte qu'au moyen des grandeurs α, β, ... f, f_1, ... qu'elles renferment, on arrive à obtenir aussi bien que possible

$$\text{A, B, C, minima et égaux,}$$

$$p = \frac{m^2}{k} = p_1 = \frac{m_1^2}{k_1} = p_2 = \frac{m_2^2}{k_2} = 7,$$

$$A_1 = B_1 = C_1 = \frac{1}{4}.$$

Ces conditions déterminent complètement le nombre et la nature des équations. Dans les exemples E_6, E_{12}, E_4, on ne saurait, pour les séries (a) et (c), accroître les équations sans perdre en précision; en ce qui concerne (b), il serait facile d'augmenter l'exactitude en formant encore d'autres relations, mais alors le nombre des opérations deviendrait trop considérable et ne conduirait à aucun avantage réel.

Tout en connaissant la valeur de plusieurs éléments fondamentaux, la résolution directe des équations n'est pas possible. On procédera, comme cela a déjà été expliqué, par approximations successives. Σ_1, Σ_2, Σ_3 désignant le nombre des opérations, on a ainsi obtenu :

Constantes du groupe (*a*).

$$\alpha=4,\quad \beta=\gamma=2,\quad \eta=1,\quad \theta=2;\qquad =0,3,\quad f_1=0,6,\quad f_2=1,2,\quad f_3=0,2;$$

$$\frac{1}{A}=\sqrt{12,81},\quad p=6,40,\quad A_1=\frac{2,156}{8,7}<\frac{1}{4};\qquad \Sigma_1=13,\quad \frac{L}{l}=\frac{2p}{\Sigma_1}=0,985.$$

Constantes du groupe (*b*).

$$\alpha'=3,\quad \beta'=\gamma'=2,\quad \eta'=1,\quad \theta'=1,\quad \eta''=1;\qquad \varphi=0,8,\quad \varphi_1=0,2;$$

$$\frac{1}{B}=\sqrt{13,94},\quad p_1=6,97,\quad B_1=\frac{2,683}{10,8}<\frac{1}{4};\qquad \Sigma_2=14,\quad \frac{L}{l}=\frac{2p_1}{\Sigma_2}=0,996.$$

Constantes du groupe (*c*).

$$\alpha''=4,\quad \beta''=2,\quad \gamma''=1,\quad \delta=1,\quad \zeta=2,\quad \eta'''=1,\quad \theta''=2;\qquad \psi=0,4,\quad \psi_1=0,6,\quad \psi_2=0,3,\quad \psi_3=2,7,\quad \psi_4=0,5$$

$$\frac{1}{C}=\sqrt{13,04},\qquad p_2=6,52,\qquad C_1=\frac{4,579}{18,4}<\frac{1}{4};\qquad \Sigma_3=15,\qquad \frac{L}{l}=\frac{2p_2}{\Sigma_3}=0,87.$$

Et au moyen des relations (p. 720) :

$$\begin{aligned}8,7E_6 = {} & (-2d_1+d_2+d_3)_6-0,3(-d_1-d_2-d_3+3\Delta_{6,180})_{174}+0,6(-D_1+D_2)_{24}\\ & +1,2(-D_1+D_2)_{66}+0,2(-d_1-d_2-d_3+3\Delta_{6,54})_{48}+0,2(-d_1-d_2-d_3+3\Delta_{6,90})_{84}\\ & +E_{18}+0,3E_{162}+0,6E_{30}+1,0E_{72}+1,2E_{120}+0,2(3E_{54}+3E_{90}-E_{144});\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}10,8E_{12} = {} & (-2d_1+d_2+d_3)_{12}+0,8(-d_1-d_2+2d_3)_{96}+0,8(-d_1-d_2+2d_3)_6\\ & +0,2[-2(d_1+d_2+d_3)+3(d_4+d_5)]_4+0,2[-2(d_1+d_2+d_3)+3(d_4+d_5)]_{64}+0,2[-2(d_1+d_2+d_3)+3(d_4+d_5)]_{124}\\ & +E_{36}+1,6(E_{108}+E_{18})+0,6(E_{20}+E_{140}+E_{80}),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}18,4E_4 = {} & (-4d_1+d_2+d_3+d_4+d_5)_4+0,4[-3(d_1+d_2)+2(d_3+d_4+d_5)]_{92}+0,6(-d_1-d_2-d_3-d_4+4d_5)_{136}\\ & +0,3(-d_1-d_2-d_3-d_4-d_5+5\Delta_{4,180})_{176}+2,7(-D_1+D_2)_{76}+0,5(-d_1-d_2-d_3+3\Delta_{4,160})_{156}\\ & +E_{20}+0,8E_{100}+2,4E_{140}+1,2E_{160}+2,7E_{80}+2,2E_{108}.\end{aligned}$$

Dans ces dernières équations les lettres représentent en partie des moyennes de lectures. On y rencontre certains termes provenant des travaux accomplis dans les groupes associés; on les reconnaît par l'indice inscrit au bas des parenthèses; pour savoir dans ce cas le nombre de répétitions sur lequel reposent les moyennes, on n'a qu'à confronter le Tableau, page 719, et celui ci-dessus, relatif aux constantes des groupes. Par suite, sans être obligé d'entrer dans les détails de la théorie, on possède tous les éléments pour vérifier la réalité des résultats énoncés. En effet, les diviseurs α, β, etc. étant connus, il est facile de déduire : d'un côté les poids de E_6, E_{12}, E_4 et leur rapport avec le nombre des opérations Σ_1, Σ_2, Σ_3 et, d'autre part, l'inexactitude à laquelle donnent lieu les divisions-repères. On a en outre l'avantage de pouvoir calculer d'avance l'influence de traits-repères sur les 70 corrections cherchées, avant même le début des expériences consacrées à leur détermination.

Les conclusions qui se dégagent de l'examen de ces développements confirment entièrement l'efficacité de la nouvelle méthode. On constate que l'erreur de rattachement, quelques millièmes de seconde d'arc, est absolument négligeable : $\frac{1}{n} = A_1 = B_1 = C_1$ restant même toujours inférieur à $\frac{1}{4}$. On voit en outre que la précision et le nombre des mesures avec lesquels on obtient la position des traits des groupes (a) et (b) sont presque identiques à ceux concernant T_{90}. Pour la série (c) seule il existe une bien légère différence, il faut effectuer 15 opérations au lieu de 13,04 que réclamerait une évaluation de E_{90} correspondant au poids 6,52.

A l'aide de nombreuses observations, il a été trouvé $\pm 0'',08$ pour l'erreur probable de E_{90} fondée sur deux lectures du cercle; on a dès lors en moyenne, pour les séries de traits (a), (b), (c), $\varepsilon = \pm \frac{0'',08}{\sqrt{6,60}}$, et, si l'on utilise, pour l'observation, six microscopes, $\varepsilon = \pm \frac{0'',08}{\sqrt{19,80}} = \pm 0'',018$.

On dispose ici d'un moyen précieux de contrôle que n'offre aucune autre méthode; en effet, la position de chaque trait est obtenue par six ou sept séries d'expériences absolument distinctes, conduisant ainsi au même nombre de valeurs pour une correction cherchée. Leur comparaison fournit, d'une manière directe, une autre valeur pour l'erreur probable. La confrontation des deux nombres obtenus pour cet élément, par des voies tout à fait différentes, mettra en évidence les sources d'erreur systématique, si toutefois il en existe, et fera en même temps connaître l'influence qu'elles peuvent exercer sur les corrections trouvées. On peut ainsi apprécier, en pleine connaissance de cause, la réelle portée du travail accompli.

Les règles pratiques pour l'exécution des mesures sont d'une extrême simplicité. Ainsi que cela a été fait pour les traits T_6, T_{12}, T_4, on trace d'avance le programme des treize, quatorze ou quinze opérations à effectuer. Toutefois, il n'est pas même nécessaire de réaliser ces opérations d'une manière ininterrompue dans une seule séance. Il y en a toujours à peu près cinq qui peuvent être faites à volonté à un moment quelconque. La répétition des mesures offre en outre ce grand avantage de faire coïncider les moyennes presque au même instant physique. En résumé, la détermination de la position d'un trait ne réclame guère qu'une trentaine de minutes.

MINÉRALOGIE. — *Sur quelques produits des fumerolles de la récente éruption du Vésuve et en particulier sur les minéraux arsénifères et plombifères.* Note de M. A. LACROIX.

Au cours de la récente éruption du Vésuve, de nombreuses fumerolles ont pris naissance le long de fissures ouvertes près des bords du cratère, sur le flanc nord-est du cône.

Lorsque je les ai étudiées, le 3 mai, elles étaient dans la phase acide et dégageaient en abondance de la vapeur d'eau, chargée d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux; en bien des points, leur température était encore supérieure à 350° C. Leur abord était rendu assez difficile par ce fait qu'elles se faisaient jour à travers une couche de cendres fines, recouvrant les laves et les scories sous-jacentes. La collection de minéraux que j'y ai recueillie a été complétée à l'aide de nombreux échantillons, récoltés de juillet à septembre par l'un des guides qui m'ont accompagné sur le volcan.

Les produits solides les plus abondants de ces fumerolles sont ceux que l'on rencontre dans toutes les éruptions du Vésuve; ils consistent en chlorures (de fer, potassium, sodium, calcium, magnésium, etc.), mal individualisés au point de vue minéralogique, à l'exception de l'*érythrosidérite,* dont les petits cristaux rhombiques d'un rouge orangé se trouvent dans les parties un peu refroidies.

Ces chlorures sont localement recouverts par du *réalgar,* se présentant sous deux formes : en croûtes vitreuses d'un rouge foncé, isotropes, formées par fusion, et en cristaux, qui ne se rencontrent que dans les parties superficielles, à température moins élevée. Le sulfure d'arsenic paraît être une rareté au Vésuve; A. Scacchi ne le cite en effet dans son Catalogue que sur l'autorité de Monticelli et de Covelli, qui l'ont observé à la suite de l'éruption de 1822; Breislak l'avait trouvé déjà au cours de celle de 1794.

Il y a lieu de noter que, dans les gisements volcaniques, peu nombreux d'ailleurs (Solfatare de Pouzzoles, Vulcano en particulier), où ce minéral a été signalé, il n'a été trouvé qu'à l'état cristallisé, accompagnant le salmiac, dans les fumerolles à température inférieure à 200°. L'observation que je consigne ici montre qu'il n'est pas caractéristique de ce type de fumerolles et que la limite supérieure de sa production, déterminée par son point de fusion, doit être remontée jusqu'aux fumerolles acides.

Cette association de réalgar fondu et du même minéral cristallisé rappelle

celle qui est fréquente dans une catégorie de gisement bien différente, je veux parler des houillères embrasées du Plateau central de la France (environs de Saint-Etienne, Aubin, Montceau-les-Mines, etc.), qui ont beaucoup de minéraux communs avec les fumerolles volcaniques, mais dont l'origine est fort différente; les uns, en effet, résultent de la combustion de la houille elle-même (chlorure et en petite quantité sulfate d'ammonium), les autres, du grillage des sulfures qui l'accompagnent. Le réalgar est l'un de ces derniers, il provient de la destruction des pyrites, souvent un peu arsénicales. Mais, tandis qu'au Vésuve, le réalgar s'est formé et a été maintenu dans un milieu réducteur, grâce à la persistance du dégagement de l'acide sulfureux, dans les houillères embrasées, le milieu est souvent assez oxydant pour permettre la production d'anhydride arsénieux cristallisé, soit sous forme octaédrique (arsénolite), soit, plus rarement, sous la forme monoclinique (claudétite).

Le traitement du réalgar du Vésuve par le sulfure de carbone y met en évidence une petite quantité de soufre libre ; mais c'est naturellement dans les parties moins chaudes des mêmes fumerolles, qu'il faut chercher ce dernier minéral. Il y est, du reste, relativement peu abondant ; il constitue le plus souvent de petites masses primitivement arrondies par fusion; elles présentent parfois des traces de la forme monoclinique transitoire et sont d'ordinaire transformées en groupements à axes parallèles d'un nombre considérable de très petits cristaux rhombiques, constituant un gros squelette, dont le développement cristallographique est en rapport avec la forme de la masse fondue initiale.

Les minéraux qu'il me reste à étudier ont été recueillis de juillet à septembre : le plus important d'entre eux est le *sulfure de plomb,* qui n'a été observé dans aucune éruption antérieure du Vésuve. Cette *galène* recouvre deux catégories de roches : les unes sont des scories intactes, les autres des scories ou des cendres très rubéfiées. Dans le premier cas, les cristaux (1^{mm}) de galène ont la couleur caractéristique de ce minéral et sont très éclatants; dans le second, ils sont noirs et ternes. La forme unique est le cube non modifié ; les cristaux, à clivage cubique, sont fréquemment déformés par allongement suivant un axe quaternaire, ou par aplatissement suivant deux faces parallèles du cube. Enfin, certains d'entre eux présentent les trémies, si fréquentes dans la galène produite par sublimation dans les usines métallurgiques [1].

---

[1] La galène sublimée existe aussi parmi les produits des houillères embrasées de la Loire.

Plusieurs autres minéraux de formation contemporaine accompagnent parfois cette galène; ce sont : la magnétite ou la magnésioferrite en très petits octaèdres (avec macle du spinelle), l'hématite, la pyrrhotite, en tables losangiques ou hexagonales d'un jaune bronzé. Enfin, il me faut signaler de fort petits cristaux de pyrite, antérieurs à la galène : ils sont distribués d'une façon très régulière dans tous les pores de certaines scories ([1]) non rubéfiées, d'un type pétrographique spécial : ils pourraient bien avoir préexisté à l'éruption actuelle.

La formation de la galène doit être expliquée par la réaction de l'hydrogène sulfuré sur la vapeur de chlorure de plomb, qui a été jadis utilisée par Durocher dans sa synthèse de ce minéral. Si, en effet, on traite par de l'eau bouillante les scories qui nous occupent et dans lesquelles l'examen macroscopique ne décèle l'existence d'aucun sel, on en extrait beaucoup de chlorures de plomb, de potassium, de sodium, etc. Cette abondance de chlorures alcalins montre que la galène s'est formée dans les fumerolles les plus chaudes, précédant dans le temps les fumerolles acides ([2]).

Quant à la pyrrhotite, à la magnétite et à l'hématite, elles ont dû prendre naissance grâce à des réactions analogues à la précédente, celles de l'hydrogène sulfuré ou de la vapeur d'eau sur le chlorure de fer.

Dans plusieurs des échantillons étudiés, les cubes de galène sont devenus d'un vert noir et un peu translucides; ils sont enveloppés par un agrégat miarolitique de petits cristaux rhombiques, jaunes, transparents, qui ne sont autre chose que de la *cotunnite* ([3]) : ($PbCl^2$) ; ce genre de pseudomorphose n'avait pas encore été rencontré dans la nature. Il s'observe uniquement dans les scories non rubéfiées, aussi, je le considère comme contemporain de la formation de la galène, au cours de la réaction, dont il a été question plus haut, qui est reversible.

Il n'en est plus de même pour la transformation qu'ont subie les cristaux

---

([1]) Les scories qui supportent la galène proviennent des explosions vulcaniennes de l'éruption récente; ce sont des matériaux anciens du volcan. Quelques-unes d'entre elles, riches en gros cristaux d'augite et de biotite, appartiennent au type le plus fréquent parmi les produits rejetés sur Ottajano.

([2]) Au voisinage des scories à galène ont été recueillies des croûtes cristallines blanches, tachetées de vert, constituées par un mélange de chlorures et de sulfates de potassium, sodium, cuivre, avec un peu de calcium et de magnésium : ces sels renferment des lamelles de *ténorite* (CuO).

([3]) Je n'ai observé qu'un seul échantillon de scorie sur lequel se trouvaient de petits cristaux de cotunnite, sans galène.

des scories rubéfiées ; on a vu plus haut qu'ils sont noirs et ternes. Lorsqu'on les plonge dans l'eau, ils blanchissent, se gonflent et se brisent facilement ; ils se dissolvent plus ou moins complètement dans l'eau bouillante. Ce sont là encore des pseudomorphoses en chlorure de plomb ; mais elles ne présentent pas la cristallinité des précédentes et le chlorure n'apparaît pas en dehors des cristaux de galène. Je les regarde comme formées à une température bien plus basse que les précédentes, et comme dues à l'action de la vapeur d'eau chargée d'acide chlorhydrique de la fumerolle passée à la phase acide, en se refroidissant rapidement ; la rubéfaction de la gangue est attribuable à la même cause. Il est facile d'effectuer expérimentalement une transformation identique en maintenant pendant quelques heures à l'étuve, au voisinage de 100° C., des clivages de galène au-dessus d'un vase renfermant de l'acide chlorhydrique.

Cette facile transformation sur place de la galène en chlorure de plomb au cours de l'évolution normale d'une fumerolle est importante à noter ; elle explique sans doute pourquoi le sulfure de plomb n'avait pas été observé jusqu'à présent au Vésuve, bien que les conditions nécessaires à sa production (coexistence dans une même fumerolle du chlorure de plomb et de l'hydrogène sulfuré) aient dû y être maintes fois réalisées. Le chlorure résultant de cette transformation est amorphe ou cryptocristallin, il peut être plus facilement dissous par les eaux pluviales et par suite rapidement éliminé. La galène n'est donc qu'un minéral transitoire, ne pouvant être observé qu'à la condition d'être saisi presque au moment même de sa production.

En terminant, j'insisterai sur l'importance théorique que présente l'existence de minéraux de plomb au Vésuve pour la discussion des liens unissant les filons métallifères aux magmas éruptifs et pour l'interprétation de la présence, si fréquente, de mouches de galène dans les calcaires métamorphisés au voisinage des roches éruptives, en général, et dans ceux de la Somma, en particulier.

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, au choix d'un membre de la Commission de contrôle de la circulation monétaire.

M. **Moissan** réunit l'unanimité des suffrages.

CORRESPONDANCE.

M. le **Garde des Sceaux, Ministre de la Justice**, écrit à l'Académie en la priant de lui faire connaître son sentiment sur le crédit qu'il faut accorder aux méthodes anthropométriques relatives aux empreintes de doigts pour fixer l'identité d'un individu et sur les moyens de contrôle à établir pour prévenir dans leur application les déductions inexactes.

(Commissaires : MM. Darboux, Chauveau, Dastre, d'Arsonval, Troost.)

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les Ouvrages suivants :

1° *Les ultramicroscopes, les objets ultramicroscopiques*, par A. Cotton et H. Mouton. (Présenté par M. Violle.)

2° *Elogio historico de don Antonio José Cavanilles*, premiado por la real sociedad económica de Valencia en el año 1826, su autor José Pizcueta.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'émission calorifique du Soleil*. Note de MM. **C. Féry** et **G. Millochau**, présentée par M. J. Janssen.

Les mesures de l'émission, suivant un diamètre de la surface solaire, se font avec la plus grande facilité, comme nous l'avons indiqué dans notre première Note (¹) : il suffit en effet de noter la déviation du galvanomètre à des temps égaux, le télescope restant fixe pendant que l'image solaire se déplace sur le réticule thermo-électrique.

La masse de la soudure du couple n'étant que de 1^{mg} environ, l'indication est instantanée, et le galvanomètre indique fidèlement les variations d'intensité du flux de chaleur qui pénètre dans le télescope.

Cependant, il y a lieu de tenir compte de ce fait, que le petit disque qui recouvre la soudure cesse d'être couvert entièrement par l'image du Soleil 13 secondes avant la fin du passage et ne cesse de recevoir l'action que le même temps après; il en est de même au commencement du passage.

(¹) *Comptes rendus*, 8 octobre 1906.

Il s'ensuit que la couche doit être corrigée de l'action de ce disque.

Nous nous proposons, dans de prochaines recherches, de réduire les dimensions de la soudure et de faire des mesures relatives sur l'action des divers points de la surface solaire, l'étalonnage sur le four électrique devenant alors inutile et la sensibilité du couple thermo-électrique pouvant être réduite.

Voici à titre d'exemple le relevé d'une des nombreuses mesures faites au mont Blanc dans ces conditions :

Distance au centre exprimée en fonction du rayon pris comme unité.	δ = déviation en microvolts ramenée à la pleine ouverture du diaphragme.	Température absolue. — $T = 0,705\sqrt{\delta}$.
0	3680	5490
0,125	3660	5480
0,250	3620	5470
0,375	3560	5440
0,500	3424	5390
0,625	3320	5350
0,750	3160	5280
0,875	2700	5060
1,000	1920	4660
1,125	1100	4060
1,250	300	2935
1,375	160	2500

Les courbes obtenues sont bien symétriques par rapport au centre de l'astre, l'inertie de la pile est donc complètement négligeable.

On remarquera que, en dehors du disque solaire, il existe encore une émission calorifique notable due, partie à la dimension de la soudure, partie à une émission calorifique extérieure à l'image solaire.

L'hypothèse sur la constitution du Soleil, qui semble le mieux s'accorder actuellement avec les faits connus, est que cet astre est composé d'un noyau central entouré d'une série de couches atmosphériques successives. Une correction grossière de l'absorption due à ces atmosphères peut être faite par un calcul analogue à celui que nous avons employé pour corriger nos mesures de l'absorption terrestre ([1]).

([1]) *Comptes rendus*, 22 octobre 1906.

Des mesures faites au sommet du mont Blanc dans d'excellentes conditions atmosphériques ont fourni :

Rayonnement central $i = 0°$	3640 microvolts
» oblique $i = 30°$	3480
» » $i = 45°$	3160

Les deux premières mesures donnent pour I_0 (rayonnement corrigé de l'absorption de l'atmosphère solaire) $I_0 = 4867$ microvolts, la première et la troisième $I_0 = 5121$ microvolts.

En admettant que le noyau central fournit un *rayonnement intégral* (¹), ces deux valeurs fourniraient comme température absolue du noyau :

$$T = 0{,}705\sqrt[4]{4867} = 5888° \text{ absolus,}$$
$$T' = 0{,}705\sqrt[4]{5121} = 5963° \quad »$$

Il est bien difficile de faire une hypothèse sur la valeur numérique du pouvoir émissif du noyau central, admis égal à l'unité dans le calcul précédent; on sait cependant que, pour la majorité des corps, le pouvoir émissif tend vers l'unité quand la température s'élève.

Nous avons essayé, par des mesures directes, de voir comment varie le pouvoir émissif avec l'incidence pour quelques corps réfractaires. En prenant comme unité le rayonnement normal, on trouve expérimentalement

Ni^2O^3	$i = 0°$	$R = 1{,}0$	$i = 75°$	$R = 1{,}0$
MgO	$i = 0$	$R = 1{,}0$	$i = 75$	$R = 0{,}82$
Platine	$i = 0$	$R = 1{,}0$	$i = 75$	$R = 1{,}27$

On voit d'après ces mesures que l'oxyde de nickel se comporte bien comme un corps noir, son pouvoir émissif ne semblant pas influencé par l'incidence. Le rayonnement oblique de la magnésie est au contraire moindre que son rayonnement normal, tandis qu'au contraire un métal poli donne un rayonnement oblique plus élevé.

Les matières constituant le noyau central sont d'ailleurs dans un état que nous ne pouvons reproduire sur la Terre, étant soumises simultanément à une température énorme et à une pression formidable.

Discussion des mesures et résultats. — Toutes nos mesures de rayonnement,

(¹) Expression heureuse de M. Ch.-Ed. Guillaume pour désigner le *corps noir*.

obtenues au moyen d'un galvanomètre à lecture directe, ne sont exactes qu'à 1 pour 100 près, ce qui conduit à une erreur possible de 2°,5 pour 1000° sur la température. L'erreur absolue sur la température solaire voisine de 6000° est donc de l'ordre de $\pm 15°$.

La correction due à l'atmosphère terrestre conduit à augmenter le rayonnement observé au sommet du mont Blanc de 5 pour 100; celle due aux atmosphères du Soleil, beaucoup plus incertaine, conduirait encore à une augmentation de 37 pour 100 si l'on voulait avoir le rayonnement propre du noyau central. Il faudrait donc multiplier par $\sqrt[4]{1,37 \times 1,05} = 1,09$ la température maxima 5600° observée au sommet pour avoir la température du noyau qui serait ainsi de 6100°.

Toutes les courbes représentatives de l'intensité calorifique des divers points du Soleil que nous avons obtenues sont superposables lorsqu'elles sont tracées à la même échelle; par conséquent, leur forme est indépendante de l'altitude et par suite de l'action de l'atmosphère terrestre, elles semblent indiquer seulement l'effet atmosphérique solaire.

L'emploi du télescope pyrhéliométrique permettra donc d'étudier les variations de l'absorption de l'atmosphère du Soleil et d'en déduire les variations mêmes de l'action totale de cet astre, c'est-à-dire du nombre que l'on a appelé jusqu'ici *constante solaire*.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Étude photographique des raies telluriques dans le spectre infra-rouge*. Note de M. **Milan Štefánik**, présentée par M. J. Janssen.

La méthode photographique a rendu de grands services pour la recherche des raies telluriques en fournissant des documents soustraits aux influences personnelles. Cependant les procédés connus ne suffisent pas pour enregistrer certains détails, ce qui est le cas pour le changement dans le spectre infra-rouge qui se produit pendant les derniers instants du coucher du Soleil. En effet, j'ai fait la remarque que, tandis que quelques raies subissent un renforcement lent, progressif, d'autres changent d'intensité très rapidement, quand le Soleil disparaît dans les brumes de l'horizon. Ici, l'observation oculaire complète les observations photographiques.

La méthode oculaire m'a servi pour faire une première distinction entre les raies dues à l'absorption de la vapeur d'eau et celles provenant d'une

autre origine, en supposant que l'augmentation rapide de l'absorption était produite par la vapeur d'eau.

A ce point de vue, le sommet du mont Blanc (4810^m) est un endroit très favorable, parce que, à midi, les rayons ne subissent que l'action d'une couche d'air relativement faible (à peu près la moitié de l'atmosphère entière) tandis que le matin ou le soir on peut suivre le Soleil quand il a encore une hauteur négative appréciable.

Dans une Note précédente [1] j'ai décrit les méthodes, les instruments employés et une partie des résultats obtenus; j'ai ajouté que j'avais exécuté une série de photographies avec des spectroscopes de faible et grande dispersion.

Le spectroscope de faible dispersion avait pour but principal de rechercher la limite photographique et visuelle dans la partie infra-rouge. J'ai dit déjà que le spectre était visible jusqu'à environ 1^μ; les photographies ne reculent pas sensiblement cette limite. Il me reste à examiner quelle pièce du spectroscope (écran?) produit cette absorption générale. Les photographies montrent peu de détails; on y retrouve en dehors de A des groupes voisins des longueurs d'onde 8550, 8670, 9000, 9400, 9600, 10000 et en plus dans les photographies prises près de l'horizon le groupe Z.

Le spectroscope à réseau a donné des photographies plus riches en raies. En comparant celle qui a été obtenue au sommet du mont Blanc, le 2 août (pose 20 minutes à midi), avec l'épreuve du 1er août (à 6^h du soir, pose 27 minutes), on est frappé de leur différence.

Dans la première entre λ8500 et A, on retrouve avec peine quelques traces du groupe Z, tandis que, dans la deuxième, le groupe Z apparaît complètement ainsi qu'une série des raies à λ7950. Elle ressemble comme disposition à Z, c'est-à-dire qu'elle se compose d'une bande très serrée donnant l'impression d'une raie floue et de deux bandes larges se dégradant en s'éloignant de cette raie centrale.

A λ8420 existe une autre bande beaucoup plus faible, probablement tellurique,

χ_1, χ_2, χ_3 semblent d'origine solaire; je suis moins certain pour χ_4. Entre χ_3 et χ_4 se trouvent des raies fines et faibles, qui me paraissent être d'origine tellurique.

Le groupe II autour de λ9000 présente l'aspect de Z plus serré; il ne disparaît pas complètement au zénith, à l'horizon et aux basses altitudes (déjà aux Grands-Mulets à 3000^m) je l'ai vu au contraire intense.

Entre 9050 et 9200 apparaît un groupe tellurique très remarquable. Trois raies doubles se détachent sur lui : λ9130-9136, λ9152-9156, λ9175 qui varient d'intensité par rapport à ce groupe.

La partie moins réfrangible, d'ailleurs, sur la limite photographique obtenue donne des indications vagues; toutefois il me semble que les raies qui y sont visibles sont presque toutes d'origine tellurique.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXLIII, n° 17.

Comme conclusion j'attribue à la vapeur d'eau les groupes λ7950, 8200 (Z), 9150 et probablement 9000 ([1]).

Il me reste à identifier les raies dans le spectre infra-rouge par les procédés habituels de laboratoire.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Observations du Soleil faites à l'Observatoire de Lyon, pendant le troisième trimestre de* 1906. Note de M. **J. Guillaume**, présentée par M. Mascart.

Les principaux faits qui se déduisent des phénomènes enregistrés dans les 67 jours d'observation de ce trimestre, se résument ainsi :

Taches. — Le nombre des groupes a augmenté environ de moitié (77 au lieu de 50), et leur surface totale d'un tiers seulement (6143 millioniėmes au lieu de 4484). Cette augmentation a été plus forte du double (18 groupes) dans l'hémisphère austral que dans l'autre hémisphère (9 groupes), mais la production des taches reste, néanmoins, plus active au nord (46 groupes au lieu de 37) qu'au sud (31 groupes au lieu de 13).

Trois taches ont été visibles à l'œil nu :

Juillet..................	4,4	à +21°	de latitude
»	30,3	−16	»
Août..................	1,2	+22	»

Mais la troisième est un retour de la première (signalée déjà p. 631 des *Comptes rendus*); après une troisième apparition, pendant laquelle elle diminuait lentement, du 22 août au 4 septembre, sa décroissance a dû s'accélérer, car elle avait disparu complètement quand sa région est revenue au bord oriental du disque solaire. La deuxième tache appartient à un groupe du 27 juillet (il n'existait pas le 26 au moment de l'observation), qui s'est développé assez rapidement pour devenir visible à l'œil nu trois jours plus tard; après une deuxième apparition (du 20 août au 1er septembre), elle a disparu, comme l'autre, pendant la traversée de l'hémisphère invisible.

Plusieurs groupes se sont fait remarquer par l'intermittence de leur visibilité pendant la traversée du disque et l'on a vu, plus fréquemment que d'habitude, de ces taches voilées sur lesquelles Trouvelot a, le premier, appelé l'attention.

Enfin, il n'y a pas eu de jours sans taches.

Régions d'activité. — On a noté 96 groupes de facules avec une surface totale de 105,3 millièmes, au lieu de 99 groupes et 96,4 millièmes.

Leur répartition entre les deux hémisphères est de 37 au sud au lieu de 36 et de 59 au nord au lieu de 63.

([1]) J'ai désigné dans cette Note la position des groupes par longueur d'onde moyenne de l'ensemble de leurs raies.

Tableau I. — *Taches*.

Dates extrêmes d'observ.	Nombre d'observations.	Pass. au mér. central.	Latitudes moyennes S.	Latitudes moyennes N.	Surfaces moyennes réduites.
		Juillet. — 0,00.			
26– 7	9	1,6		+11	121
26– 7	9	1,8	—10		307
27– 2	5	2,6		+17	42
29– 7	7	4,3		+10	61
29–10	9	4,4		+21	667
5	1	5,0		+ 4	6
5–10	5	5,3		+17	73
5–10	5	5,4		+11	61
9–11	3	6,3	—13		7
5–12	7	6,3		+21	195
5	1	9,0		+14	5
6–16	8	10,3		+19	81
5– 7	3	10,9		+ 5	12
9–12	4	12,1		+21	11
9–12	4	12,3	—10		7
16–18	3	13,0		+ 3	62
16–17	2	16,3	—14		4
11–21	9	17,0		+18	200
16–19	4	17,6		+ 7	28
13–18	4	18,1		+ 8	17
16–21	6	18,3		+17	22
13–21	7	18,8		+ 8	139
16–21	6	18,8	—12		46
13–21	7	19,2	—21		10
16–21	6	22,2		+ 8	42
18–30	8	24,6		+ 3	316
20–27	4	26,6		+ 6	33
25–30	4	26,6	—10		33
25–30	4	28,7		+ 8	15
25	1	28,8	—10		21
28–30	2	29,0		+14	5
27–28	2	30,2	—10		12
27– 5	6	30,3	—16		747
	20 j.		—11°,7	+11°,8	
		Août. — 0,00.			
27– 6	7	1,2		+22	466
9–13	3	9,2		+ 5	5
13	1	9,2	—22		10
8–17	8	12,2		+17	13
16–17	2	12,3	—17		19
8–17	8	13,4		+18	58
		Août (suite).			
9–18	8	13,7	—18		24
13	1	15,2	—20		2
13–18	2	16,1	—20		5
16–17	2	16,6		+ 7	4
18–25	6	20,6		+11	64
20–25	5	22,0		+ 6	9
21–22	2	22,5	—17		9
20– 1	11	26,6	—18		205
24– 1	8	26,8	— 5		275
27–29	2	27,1		+12	4
24– 1	8	27,4	—10		80
22– 3	10	28,9		+22	206
23– 1	5	31,0	—12		22
	23 j.		—15°,9	+13°,3	
		Septembre. — 0,00.			
29– 1	3	2,8	— 9		9
29– 7	9	4,0		+ 5	122
30– 1	3	4,4		+14	8
31– 8	8	4,5	—10		55
1	1	4,9		+ 8	7
7–10	4	6,2		+26	17
4– 7	3	7,4	— 9		6
3–12	10	8,3		+19	43
13–14	2	9,5		+ 5	72
4–15	11	9,8	—21		141
7–11	3	12,3		+13	7
10–17	7	13,7		+ 9	102
11–17	6	17,0		+ 4	77
12–22	8	17,5		+ 8	237
22–25	3	20,7		+13	15
15–22	5	20,8	—19		33
17–22	2	21,8	— 7		15
26–27	2	22,4	—11		11
24–29	6	23,8	—16		58
21–22	2	25,7		+21	3
25–26	2	25,9		+ 6	4
22–27	5	27,0	—12		13
3– 5	3	29,6	—17		84
25–29	5	30,6		+ 5	5
27– 6	8	30,8	—20		111
	24 j.		—13°,7	+11°,1	

Tableau II. — *Distribution des taches en latitude.*

1906.	Sud. 90°. 40°.	40°. 30°.	30°. 20°.	20°. 10°.	10°. 0°.	Somme.	Nord. Somme.	0°. 10°.	10°. 20°.	20°. 30°.	30°. 40°.	40°. 90°.	Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
Juillet......	»	»	1	4	5	10	23	11	9	3	»	»	33	3408
Août.......	»	»	1	7	2	10	9	3	4	2	»	»	19	1480
Septembre..	»	»	1	6	4	11	14	8	4	2	»	»	25	1255
Totaux...	»	»	3	17	11	31	46	22	17	7	»	»	77	6143

Tableau III. — *Distribution des facules en latitude.*

1906.	Sud. 90°. 40°.	40°. 30°.	30°. 20°.	20°. 10°.	10°. 0°.	Somme.	Nord. Somme.	0°. 10°.	10°. 20°.	20°. 30°.	30°. 40°.	40°. 90°.	Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
Juillet......	»	»	2	8	3	13	25	9	10	6	»	»	38	41,5
Août.......	»	»	3	6	1	10	19	5	7	7	»	»	29	36,4
Septembre..	»	2	2	7	3	14	15	6	6	3	»	»	29	27,4
Totaux...	»	2	7	21	7	37	59	20	23	16	»	»	96	105,3

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les ensembles de fonctions.* Note de M. Frédéric Riesz, présentée par M. Émile Picard.

1. La plupart des méthodes fécondes de la théorie des ensembles de points ne peuvent être appliquées dans la théorie des ensembles de fonctions. Cependant, en se bornant à des fonctions continues et à convergence uniforme, deux analogies se présentent. D'abord, l'ensemble des fonctions continues définies sur le même ensemble parfait contient un ensemble dénombrable partout dense, par exemple l'ensemble des polynomes à coefficients rationnels. D'autre part, on peut faire correspondre à tout couple de fonctions f_1, f_2 un nombre $(f_1, f_2) \geqq 0$, le maximum de $|f_1 - f_2|$, que nous appellerons l'écart des deux fonctions et qui jouira des deux propriétés suivantes : *a.* l'écart (f_1, f_2) n'est nul que si f_1 et f_2 sont identiques ; *b.* si f_1, f_2, f_3 sont trois fonctions quelconques, on a toujours $(f_1, f_2) \leqq (f_1, f_3) + (f_2, f_3)$.

Dans sa Thèse (Paris, 1906), M. Fréchet montre comment une méthode bien connue de la théorie des ensembles de points peut être généralisée pour tous les ensembles présentant avec les ensembles de points les deux analogies ci-dessus, en particulier pour l'ensemble des fonctions continues définies sur le même ensemble parfait. Cette méthode consiste à définir

un ensemble dénombrable de domaines de fonctions de telle façon que la condition nécessaire et suffisante pour que la fonction f soit fonction limite de l'ensemble ε de fonctions soit que chacun de ces domaines qui contient la fonction f contienne au moins une fonction de ε différente de f.

L'application la plus intéressante de cette méthode est, je crois, le théorème que *chaque ensemble isolé de fonctions continues est fini ou dénombrable*. Le théorème reste *a fortiori* vrai, si l'on admet la convergence la plus générale.

2. Envisageons l'ensemble de fonctions continues définies sur un ensemble parfait. On dit que les fonctions f_1, f_2 de l'ensemble sont *orthogonales* si l'intégrale définie de leur produit pris sur l'ensemble parfait est nulle. Un système orthogonal, c'est-à-dire un système de fonctions orthogonales deux à deux, est dit *complet*, s'il n'y a pas de fonction continue orthogonale par rapport à toutes les fonctions du système.

L'année dernière, dans une séance de la Société mathématique, à Göttingen, M. E. Schmidt a énoncé le théorème suivant : *Tout système orthogonal complet est dénombrable.*

Étant donné un système fini de fonctions continues, on construit aisément une fonction continue, orthogonale par rapport à toutes les fonctions du système. Alors un système orthogonal complet ne peut être fini. Ainsi, pour démontrer le théorème de M. Schmidt, il suffit de prouver qu'un système orthogonal est fini ou dénombrable. Or, des propriétés définissant la notion de système orthogonal on déduit que chaque système tel constitue un ensemble isolé. Le théorème de M. Schmidt est donc une application du théorème sur les ensembles isolés. La démonstration donnée par M. Schmidt, mais qu'il n'a pas publiée, repose, comme il vient de me l'apprendre, sur des fondements tout à fait différents.

3. En admettant une notion plus générale de fonction que celle de fonction continue, est-ce que la méthode de M. Fréchet cesse d'être valable? Vraiment, si par exemple pour l'ensemble des fonctions de classes 0 et 1 on introduit la notion de l'écart définie comme pour les fonctions continues, la notion de l'écart ne peut plus être utilisée.

Est-ce qu'on doit chercher de nouvelles méthodes? Est-ce que le théorème sur les ensembles isolés n'a pas son analogue pour une classe plus générale de fonctions? Le concept de système orthogonal peut être défini pour la classe de toutes les fonctions bornées et intégrables sur le même ensemble parfait; soit qu'on admette la notion de l'intégrabilité donnée

par Riemann ou celle de M. Lebesgue, le théorème de M. Schmidt peut-il être généralisé?

Pour le théorème de M. Schmidt, on voit tout de suite une restriction à faire sans laquelle la généralisation serait impossible. En admettant la définition de l'intégrale de M. Lebesgue, il y a des fonctions de l'intégrale nulle (c'est-à-dire des fonctions dont la valeur absolue intégrée sur l'ensemble est nulle) sur chaque ensemble mesurable; alors il n'y aurait pas de système orthogonal complet. On voit que, si l'on veut espérer obtenir quelque résultat, il faut supprimer les fonctions de l'intégrale nulle; il faut les regarder comme équivalentes à la fonction identiquement nulle.

En fait, si l'on regarde comme identiques deux fonctions dont la différence est une fonction de l'intégrale nulle, on peut définir pour les fonctions intégrables une notion de distance, généralisation de la même notion pour les ensembles de points et qui jouira des propriétés analogues à celles de l'écart. On appellera distance $d(f_1, f_2)$ des fonctions f_1 et f_2 la valeur absolue de $\sqrt{\int (f_1 - f_2)^2}$, l'intégrale étant prise sur tout l'ensemble parfait. On n'aura $d(f_1, f_2) = 0$ que si la différence $f_1 - f_2$ est une fonction de l'intégrale nulle; et comme on le prouve aisément, pour trois fonctions quelconques f_1, f_2, f_3, on a $d(f_1, f_2) = d(f_1, f_3) + d(f_2, f_3)$.

Je me bornerai à l'ensemble des fonctions bornées et intégrables au sens de M. Lebesgue, définies sur l'intervalle $0 \ldots 2\pi$. Les raisonnements se généraliseront sans difficulté. Je dirai que la fonction f est fonction limite de l'ensemble E de fonctions, si la limite inférieure de ses distances par rapport à l'ensemble E est 0. Les fonctions dont la différence est une fonction de l'intégrale nulle seront en même temps fonctions limites ou non par rapport au même ensemble. En les regardant comme identiques, la définition donnée de la fonction limite permettra de faire usage de la méthode de M. Fréchet. En fait, les séries trigonométriques finies de coefficients rationnels forment un ensemble dénombrable partout dense, à l'aide duquel on définira un ensemble dénombrable de domaines de fonctions ayant, par rapport au nouveau principe de condensation, les mêmes propriétés que celles dont se sert M. Fréchet. Or, en appliquant le méthode de M. Fréchet, on sera en outre conduit au résultat : *Un ensemble de fonctions bornées et intégrables ne contenant pas deux fonctions qui ne diffèrent que pour un ensemble de mesure nulle et ne contenant aucune fonction limite, est fini ou dénombrable.*

4. Pour généraliser le théorème de M. Schmidt, on réservera la défini-

tion de l'orthogonalité; on fera la restriction qu'un système orthogonal ne contienne aucune fonction de l'intégrale nulle. On définira le système orthogonal complet, comme un système tel qu'il n'y a pas de fonction autre que les fonctions de l'intégrale nulle, orthogonale par rapport à toutes les fonctions du système. Après ces restrictions, le théorème restera valable pour notre classe étendue de fonctions.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les equations différentielles du second ordre et du premier degré dont l'intégrale générale est à points critiques fixes.* Note de M. **Gambier**, présentée par M. Painlevé.

Dans une Note précédente (18 juin 1906) j'ai annoncé que je procédais à une revision minutieuse des Tableaux dressés par M. Painlevé pour les équations $y'' = R(y', y, x)$, où R est rationnel en y' et y et analytique en x. Je rappelle que, par une transformation $Y = \frac{l(x)y + m(x)}{p(x)y + q(x)}$, ces équations peuvent être ramenées à la forme

$$Y'' = A(Y, X)Y'^2 + B(Y, X)Y' + C(Y, X)$$

où A est l'une des huit expressions qu'indique M. Painlevé dans son Mémoire (*Acta mathematica*, 1902, p. 30).

Les Tableaux de M. Painlevé relatifs au cas $A = 0$ et au cas $A = \frac{1}{Y}$ sont complets; mais dans l'application de sa méthode, M. Painlevé avait laissé échapper certaines équations du cas $A = \left(1 - \frac{1}{n}\right)\frac{1}{Y}$; j'ai énuméré ces équations dans deux Notes des *Comptes rendus* (18 et 25 juin 1906).

Comme les résultats de la discussion de ce troisième cas jouent un rôle essentiel dans la discussion des cinq cas suivants, cette omission en entraîne d'autres dans ces cinq cas. Je vais les énumérer ici pour

$$A = \frac{1}{2Y} + \frac{1}{Y-1} \qquad \text{et} \qquad A = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{Y} + \frac{1}{Y-1} + \frac{1}{Y-H}\right).$$

Cas où $A(Y, X) = \frac{1}{2Y} + \frac{1}{Y-1}$. — Une transformation préalable $Y = y$, $x = \lambda(X)$ ou $Y = \frac{1}{y}$, $x = \lambda(X)$, où λ est une fonction algébrique des coefficients de l'équation proposée, permet de ramener cette équation à l'un

des types canoniques déjà donnés par M. Painlevé ou à l'un des nouveaux types suivants (dans tout ce qui suit les lettres q, r désigneront des fonctions analytiques de x, les lettres α, β, γ, δ, ε des constantes numériques) :

$$y'' = y'^2\left(\frac{1}{2y} + \frac{1}{y-1}\right) + \frac{q'}{2q}y' + q\left[\alpha y(y-1)^2 + \beta\frac{(y-1)^2}{y} + \gamma y + \frac{\delta y}{y-1}\right],$$

$$y'' = y'^2\left(\frac{1}{2y} + \frac{1}{y-1}\right) + \left(\frac{q'}{q} - \frac{2qr}{y-1}\right)y' + q^2\left[y\frac{(y-1)^2}{2} + \alpha\frac{(y-1)^2}{2y} + 2(r' - r^2)y\right],$$

$$y'' = y'^2\left(\frac{1}{2y} + \frac{1}{y-1}\right) - \frac{y'}{x} + \frac{1}{x^2}\left[\alpha y(y-1)^2 + \beta\frac{(y-1)^2}{y}\right] + \gamma\frac{y}{x} + \delta\frac{y(y+1)}{y-1}.$$

Les deux premières équations s'intègrent par les fonctions elliptiques, mais la troisième définit une nouvelle transcendante.

Cas où $A(Y, X) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{Y} + \frac{1}{Y-1} + \frac{1}{Y-\alpha}\right)$. — Les équations correspondantes doivent coïncider avec l'une des deux équations suivantes, dont la première a été donnée par M. Painlevé, et qui s'intègrent toutes deux par les fonctions elliptiques :

$$y'' = \frac{y'^2}{2}\left(\frac{1}{y} + \frac{1}{y-1} + \frac{1}{y-\alpha}\right) + qy',$$

$$y'' = \frac{y'^2}{2}\left(\frac{1}{y} + \frac{1}{y-1} + \frac{1}{y-\alpha}\right) + \frac{q'}{2q}y' + qy(y-1)(y-\alpha)\left[\beta + \frac{\gamma}{y^2} + \frac{\delta}{(y-1)^2} + \frac{\varepsilon}{(y-\alpha)^2}\right].$$

Cas où $A(Y, X) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{Y} + \frac{1}{Y-1} + \frac{1}{Y-X}\right)$. — L'équation coïncide nécessairement avec l'équation

$$y'' = \frac{y'^2}{2}\left(\frac{1}{y} + \frac{1}{y-1} + \frac{1}{y-x}\right) - y'\left(\frac{1}{y-x} + \frac{1}{x} + \frac{1}{x-1}\right) + \frac{y(y-1)(y-x)}{2x^2(x-1)^2}\left[\alpha - \beta\frac{x}{y^2} + \gamma\frac{x-1}{(y-1)^2} - (\delta-1)\frac{x(x-1)}{(y-x)^2}\right].$$

Cette équation, d'ailleurs fort remarquable, a été déjà signalée par M. Richard Fuchs à propos du problème de Riemann (*Comptes rendus*,

2 octobre 1905); elle définit encore une nouvelle transcendante, quand α, β, γ, δ ne sont pas tous nuls.

Pour α, β, γ, δ nuls elle a déjà été obtenue et intégrée par M. Painlevé.

PHYSIQUE. — *Sur la valeur relative des étalons lumineux, Carcel, Hefner et Vernon Harcourt.* Note de MM. **A. Perot** et **Laporte**, présentée par M. J. Violle.

Il s'attache un intérêt assez grand à bien connaître les rapports entre elles des valeurs des étalons lumineux à flamme, employés dans les différents pays; aussi est-ce sur la demande de la Commission internationale de photométrie que les recherches dont il s'agit ont été entreprises. Elles ont été exécutées au Laboratoire d'essais du Conservatoire national des Arts et Métiers par MM. Perot et Langlet, et au Laboratoire central d'Électricité par MM. Laporte et Jouaust. Les opérateurs, après avoir fait séparément des mesures nombreuses, se sont réunis pour exécuter des séries de contrôle.

Les déterminations ont été faites soit directement, en comparant simultanément entre elles les trois sources à étudier, soit indirectement, en les comparant à une source électrique intermédiaire.

Sans vouloir entrer dans le détail des opérations et des calculs qui seront publiés ailleurs, il nous paraît intéressant de signaler que, pour accorder entre elles des opérations faites avec des taux d'humidité très différents, variant de 10^l à 18^l de vapeur d'eau par mètre cube d'air sec, il a fallu admettre que l'intensité de la lampe Carcel était affectée par la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, de la même manière que les deux autres sources, c'est-à-dire admettre pour elle une correction relative d'environ 0,006 par litre de vapeur d'eau contenu dans un mètre cube d'air sec.

Cette correction effectuée, les résultats des mesures sont les suivants :

Rapports :	V. Harcourt-Carcel.	Hefner-Carcel.	Hefner-V. Harcourt.
Mesures directes...	1,009	0,0932	0,0933
Mesures indirectes.	1,000	0,0929	0,0929

Il y a lieu de remarquer que le produit des trois rapports, identique à l'unité dans les mesures indirectes, aurait pu dans les mesures directes différer systématiquement de l'unité, si les teintes des sources avaient influé sur les mesures. Cet effet, s'il existe, est entièrement masqué par les erreurs

accidentelles. A cet égard, les comparaisons directes présentaient un certain intérêt, puisque leur concordance avec les mesures indirectes montre que, pour les sources étudiées, on peut caractériser chaque source par un nombre et introduire ce nombre dans les calculs numériques, bien qu'il résulte d'une impression physiologique.

En résumé, si l'on prend la moyenne des résultats donnés par les deux méthodes, on arrive au Tableau suivant :

	Valeurs des lampes.		
	Carcel.	V. Harcourt.	Hefner.
en Carcel	1	1,004	0,0930
en V. Harcourt	0,996	1	0,0931
en Hefner	10,75	10,74	1

Ces études ont mis une fois de plus en lumière les difficultés d'emploi des étalons à flamme actuels, dont les écarts accidentels peuvent être élevés, qui nécessitent des corrections et ont montré l'intérêt que présenterait un étalon basé sur un phénomène physique aussi indépendant que possible des conditions extérieures, tel par exemple que l'étalon Violle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction de l'acide molybdique, en solution, par le molybdène et le titrage des solutions réductrices par le permanganate.* Note de M. M. Guichard, présentée par M. H. Moissan.

Le degré auquel s'arrête la réduction de l'acide molybdique ou des molybdates, en solution, par les métaux, dépend du métal employé et aussi de l'acidité de la solution.

La réduction se poursuit jusqu'au sel de sesquioxyde par l'emploi, en liqueur acide, du zinc, du cuivre, de l'amalgame de sodium.

Lorsqu'on emploie comme réducteur le molybdène, réduit dans l'hydrogène, l'acidité de la liqueur joue un rôle important.

Si la liqueur renfermant le composé MoO^3 est neutre, l'action du métal se poursuit jusqu'au molybdate de molybdène ou oxyde bleu. Si cette liqueur est assez peu acide, le molybdate de molybdène est encore stable et le métal ne pousse pas plus loin la réduction. Il faut pour cela, comme je l'ai déterminé, que la liqueur renferme moins de 200^g de gaz chlorhydrique par litre, ou moins de 560^g d'acide sulfurique SO^4H^2 par litre.

Au delà de ces concentrations, le molybdate de molybdène est décom-

posé, au moins partiellement, par l'acide, en sulfate ou en chlorure d'un oxyde de molybdène inférieur et en acide molybdique qui reste en solution (1). Dans une telle solution, le molybdène métallique peut poursuivre son action réductrice sur l'acide molybdique libéré. La totalité du molybdène dissous est alors amenée à un degré d'oxydation inférieur à celui de l'oxyde bleu. La solution devient brune.

Ce degré inférieur a été fixé à MoO^2 par Berzélius, puis par Rammelsberg (2). Je suis arrivé à un résultat différent.

Rammelsberg partait d'une solution chlorhydrique de molybdate d'ammoniaque qu'il mettait en contact avec du molybdène réduit. En poussant la réduction aussi loin que possible, il obtint par des titrages au permanganate des nombres peu concordants. La présence d'acide chlorhydrique rend ces titrages incertains.

Je suis parti du composé MoO^3, SO^3 de Schultze et Sellak.

Ce composé est mis en solution avec une quantité d'acide sulfurique telle que l'oxyde bleu ne puisse se former; on le maintient à l'abri de l'air, en vase bouché ou scellé, au contact de quantités de molybdène pulvérulent dix fois ou vingt fois plus considérables qu'il n'est nécessaire pour la transformation en sulfate de bioxyde.

Après plusieurs mois de contact, on analyse la solution brune obtenue, en évitant le contact de l'air.

Les résultats sont les suivants :

	I.		II.
Molybdène	70,30	70,35	70,63
Oxygène	29,69	29,64	29,36

Ce qui correspond à un sel d'oxyde Mo^2O^5 (calculé : Mo : 70,58; O : 29,41) l'oxyde MoO^2 exigerait : Mo : 75; O : 25.

Méthodes d'analyse. — *Molybdène.* — Un poids convenable de liqueur est évaporé, puis doucement calciné au-dessous du rouge, jusqu'à ce que l'anhydride molybdique qui reste ait un poids constant. Pour cela on suspend, à quelques centimètres au-dessus du liquide contenu dans une capsule, un têt à rôtir et l'on fait passer horizontalement la flamme d'un fort bec de gaz entre la capsule et le têt à rôtir. De cette façon, la liqueur sulfurique est chauffée, à la partie supérieure seulement, par réverbération, et l'évaporation se poursuit jusqu'à sec, saus ébullition et très rapidement. J'ai vérifié que l'on peut ainsi évaporer plusieurs fois de l'acide sulfurique sur de l'anhydride molybdique, sans modifier son poids.

(1) Guichard, *Ann. de Ch. et de Ph.*, 7e série, t. XXIII, 1901, p. 536.
(2) Rammelsberg, *Pogg. Ann.*, t. CXXVII, 1864, p. 281.

Oxygène. — Le titrage de l'oxygène se fait au permanganate : on détermine la quantité de liqueur permanganique nécessaire pour faire passer l'oxyde inférieur à l'état d'oxyde MoO^3. Connaissant la quantité de molybdène correspondant, on calcule l'oxygène qui lui était combiné, avant l'action du permanganate.

Le titrage se fait sur une quantité pesée de liqueur que l'on maintient dans une atmosphère d'hydrogène pendant le titrage.

Pour fixer le titre de la liqueur permanganique, on s'adresse d'ordinaire à différents réducteurs qui ont tous été plus ou moins critiqués. Afin d'avoir des résultats de quelque exactitude, j'ai titré le permanganate avec du fer réduit dans l'hydrogène à température élevée : on prépare du sesquioxyde de fer pur par précipitation de chlorure ferrique pur, lavage et forte calcination. On en pèse une quantité convenable que l'on réduit jusqu'à poids constant ; le poids du métal réduit doit être très voisin du poids calculé (trouvé dans différents essais, pour 100 d'oxyde : 70,07 ; 69,99 ; 70,07 ; 70,03 de fer ; calculé : 69,96). Le métal réduit est dissous dans l'acide sulfurique, dans une atmosphère d'hydrogène, puis oxydé avec la liqueur permanganique à titrer. La quantité de liqueur employée est pesée dans une burette de forme spéciale ; on a ainsi moins de causes d'erreurs que dans les opérations en volume et le titrage n'est pas beaucoup plus long.

Possédant du sesquioxyde de fer de pureté vérifiée par réduction dans l'hydrogène, on pourrait aussi l'employer pour titrer des liqueurs permanganiques, en le rendant soluble dans les acides par la méthode connue au bisulfate fondu. On le dissoudrait ensuite et on le réduirait par le zinc pur. J'ai toujours préféré partir du fer réduit.

Ainsi la solution brune obtenue dans la réduction en liqueur acide de l'acide molybdique par le molybdène renferme, non un sel de bioxyde, mais un sel de l'oxyde Mo^2O^5. Si l'on rapproche cette conclusion des résultats trouvés, en employant d'autres réducteurs, notamment par Bailhache (1) et par Klason (2), on est conduit à penser que le bioxyde de molybdène ne donne pas de sels.

THERMOCHIMIE. — *Chaleurs de combustion et de formation de quelques amines.* Note de M. P. Lemoult.

Depuis l'époque où M. Berthelot signalait que « l'étude thermique des amines est à peine ébauchée », que leur « chaleur de formation n'a jamais été mesurée » et où il commençait lui-même avec sa bombe calorimétrique cette étude par les triméthyl et mono-éthylamines (*Ann. Ch. et Phys.*, 5e série, t. XXIII, 1881, p. 244), les mesures de MM. Colson, H. Gautier,

(1) Bailhache, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 475.
(2) Klason, *Ber. chem. Gesell.*, t. XXXIV, 1901, p. 148.

Vignon, Girard et Lhote ([1]) ont fait connaître les chaleurs de neutralisation et de dissolution de quelques amines, tandis que celles de M. Muller, à l'aide de la « chambre calorimétrique », puis celles de MM. Petit, Stohmann ([1]), Lemoult (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1037) donnaient la chaleur de combustion et, par suite, de formation d'un certain nombre de ces composés. Toutefois, l'importante série des amines n'était que très incomplètement connue, surtout au point de vue des chaleurs de combustion et formation, puisque vingt-cinq seulement d'entre elles avaient été étudiées.

En continuant ces mesures, je me proposais de combler cette lacune et de reprendre l'étude des premiers termes de chaque groupe, primaire, secondaire et tertiaire. J'avais en effet constaté, en comparant les résultats connus aux résultats théoriques calculés par la méthode que j'ai instituée, des irrégularités assez capricieuses qui pouvaient provenir des diverses méthodes employées au cours des mesures (*Ann. Ch. et Phys.*, 8e série, t. V, 1905, p. 8), mais qui nécessitaient quelques éclaircissements ([2]).

L'ensemble de mes déterminations figure au Tableau suivant :

	Chaleurs de formation.	Chaleurs de combustion. Mesurées.	Différences successives.	Calculées.	Appon.	Déterminations antérieures (Berthelot, *Thermochimie*).
Amines primaires.						
	Cal	Cal		Cal		
Méthylamine liquide.......	+ 8,7	258,1		236	(1)	Muller : 256Cal,9, gaz.
			151,8			
Éthylamine liquide.........	20,2	409,9		393	(1)	Berthelot : 409Cal,7, gaz.
			150,4			
Propylamine norm.........	33,1	560,3		550	(1)	
			153,5 ([3])			
Butylamines : 1° normale....	43,5	713,2		707	(2)	
2° $CH^3-CH^2-CH\langle^{AzH^2}_{CH^3}$..	44,7	712	»	707	(2)	
3° $^{CH^3}_{CH^3}\rangle CH-CH^2-AzH^2$	42,7	714	»	707	(1)	
4° $(CH^3)^3\equiv C-AzH^2$....	40,7	716	»	707	(1)	
			156,0 ([3])			
Iso-amylamine..............	50,2	869,8		864	(2)	Muller : 867Cal,6, liq.
			156,3			
Hexylamine..............	57,2	1026,1		1021	(3)	
			156,9			
Heptylamine.............	63,6	1183		1178	(3)	

([1]) Voir, pour la bibliographie, BERTHELOT, *Thermochimie. Lois et données numériques*, t. II, p. 637 et suivantes et p. 834.

([2]) Toutes mes déterminations ont été faites avec une bombe calorimétrique Berthelot à revêtement intérieur de platine, sur des amines préalablement analysées (dosage d'azote et essai alcalimétrique) au nombre de vingt-sept.

([3]) Calculées sur la moyenne 713Cal,8 des quatre butylamines.

	Chaleurs de formation.	Chaleur de combustion. Mesurées.	Différences successives.	Calculées.	App^{on}.	Déterminations antérieures (Berthelot, *Thermochimie*).
		Amines primaires.				
	Cal	Cal		Cal		
Aniline...................	— 8,0	815,3	»	801	(1)	Petit : 818^{Cal},5.
β-naphtylamine sol.........	—14,9	1268,4	»	1264	(3)	Lemoult : 1267^{Cal},5.
Benzylamine..............	+ 9,6	961	»	958	(3)	Petit : 968^{Cal},6.
Camphylamine............	+67,9	1530,6	»	1539	(2)	
Allylamine................	— 2,4	526,8		523	(2)	
		Amines secondaires.				
Diméthylamine liq.........	+12,2	418,2	2×153,95	403	(1)	Muller ; 426^{Cal},0, gaz.
Di-éthylamine liq..........	30,1	726,1		717		Muller : 716^{Cal},9, liquide;
			4×156,9			724^{Cal},4, gaz.
Di-isobutylamine..........	56,3	1353,6	2×156,6	1345	(2)	
Di-iso-amylamine..........	69,6	1666,9	»	1659	(2)	
Diphénylamine sol.........	—26,1	1537,2	»	1533	(3)	Stohmann : 1536^{Cal},9.
Benzyléthylamine..........	+ 8,6	1288,6	»	1282	(3)	
Dibenzylamine........ ...	—23,2	1860,9		1847	(2)	
		Amines tertiaires.				
Triméthylamine liq.........	+15,1	578,3		570	(1)	Muller : 577^{Cal} ; Berthelot,
			3×154,1			592^{Cal}, gaz.
Tri-éthylamine liq.........	42,6	1040,7		1041	(3)	Muller : 1038^{Cal},3, liq.;
			6×155,15			1047^{Cal},1, gaz.
Tri-isobutylamine.........	91,5	1971,6	4×161,5	1983	(2)	
Tri-iso-amylamine.........	96,7	2456,3	»	2454	(3)	
Tribenzylamine sol........	—57,3	2762,1		2736	(2)	

Parmi les remarques nombreuses que suggère l'examen de ce Tableau et qui seront, ainsi que le détail des expériences, développées dans un Mémoire plus étendu qui paraîtra dans un autre Recueil, j'indiquerai les suivantes :

1° Les quatre butylamines primaires isomères ont même chaleur de combustion et il a été impossible de révéler entre elles à ce sujet d'autres différences que celles qui proviennent d'erreurs expérimentales;

2° L'allylamine, qui possède une liaison éthylénique, montre que la présence de cette singularité n'altère pas l'appoint du groupe AzH^2, puisque sa chaleur de combustion se calcule très exactement par la formule

$$3 \times 102 + 7 \times \frac{55}{2} + 16,5 - 20 + 28 = 523^{Cal}$$

(28^{Cal} étant l'appoint ordinaire de la liaison éthylénique);

3° La camphylamine ne possède point de liaison de ce genre, puisque la valeur calculée, en dehors de cet appoint, s'élève à 1539^{Cal}, l'expérience donnant $1530^{Cal},6$.

Il faut remarquer également la régularité pour chaque groupe d'amines de la série des chaleurs de combustion mesurées. D'un terme à l'autre, la différence (colonne 2) est d'abord inférieure à la valeur théorique : 157^{Cal} (homologie), puis elle augmente graduellement et arrive vers le cinquième terme dans le cas des amines primaires et plus tôt pour les autres au voisinage extrême de cette limite. De même les valeurs calculées (colonne 4) des chaleurs de combustion sont toujours inférieures aux valeurs mesurées (colonne 2), assez notablement au début des séries, puis de moins en moins quand on s'élève dans chacune d'elles; les amines premiers termes ont donc, comme les autres groupes, une surcharge d'énergie sur le chiffre calculé d'après ma théorie, qui s'efface peu à peu, mais qui est chez elles particulièrement élevée : 22^{Cal} : primaires; 15^{Cal} : secondaires; 8^{Cal} : tertiaires. Ce fait s'accorde avec la remarque que l'ammoniac a lui-même une surcharge de $22^{Cal},3$; cet écart originel ne s'efface que par l'effet des substitutions successives et au prix d'une légère exception à la loi de l'homologie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la xanthone et le xanthydrol.* Note de M. R. Fosse, présentée par M. A. Haller.

La xanthone, malgré sa fonction acétone, ne se combine ni à l'hydroxylamine, ni à la phénylhydrazine (R. Meyer, Spiegler) [1].

La benzophénone se conduit comme une acétone normale à l'égard de ces réactifs.

La xanthone différant de la benzophénone, seulement par 1^{at} d'oxygène, orthosubstitué à 2^{at} d'hydrogène

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\right\rangle C^6H^4, \qquad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\H\ H\end{matrix}\right\rangle C^6H^4;$$

(1) M. Grœbe a préparé l'oxime et la phénylhydrazone de la xanthone, par une voie détournée, en prenant comme point de départ un dérivé de cette cétone, la xanthione,

$$O\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle CS.$$

Il en résulte la conclusion suivante :

L'atome d'oxygène, fermant le noyau pyronique de la xanthone, paralyse l'action de l'oxygène cétonique sur l'hydroxylamine et la phénylhydrazine.

Pour expliquer cette anomalie fonctionnelle, nous avons, en 1902, émis l'hypothèse d'une attraction exercée entre les deux groupements O et CO. L'un et l'autre des deux schémas peuvent servir à traduire cette manière de voir [1] :

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} C \\ \vdots \\ O \\ \vdots \\ O \end{matrix} \rangle C^6H^4, \qquad C^6H^4 \langle \begin{matrix} C \\ \vdots \\ O \end{matrix} \cdots O \rangle C^6H^4.$$

Le xanthydrol s'unit à froid à l'hydroxylamine et à la semicarbazide.

Le benzhydrol, dans les mêmes circonstances, demeure inaltéré.

Le xanthydrol se distingue du benzhydrol par la présence de 1^{at} d'oxygène, substitué à 2^{at} d'hydrogène

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CHOH \\ O \end{matrix} \rangle C^6H^4, \qquad C^6H^4 \langle \begin{matrix} CHOH \\ H \quad H \end{matrix} \rangle C^6H^4.$$

Nous en déduisons une conséquence inverse de la précédente :

L'atome d'oxygène, fermant le noyau pyranolique du xanthydrol, communique à l'oxhydryle du groupement carbinol secondaire la faculté de réagir sur l'hydroxylamine et la semi-carbazide.

Xanthylhydroxylamine : $C^{13}H^{11}O^2N$. — Ce curieux dérivé de l'hydroxylamine se forme rapidement, à froid, par simple contact du xanthydrol et de l'hydroxylamine, en milieu alcoolique. Il cristallise du chloroforme en belles aiguilles. Il résulte de l'élimination de 1^{mol} d'eau entre les deux composants, d'après l'égalité

$$O \langle \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} \rangle CHOH + NH^2OH = H^2O + C^{13}H^{11}O^2N.$$

Transformation en dixanthyle, eau et azote. — La xanthylhydroxylamine, chauffée lentement, commence à fondre vers 140°, avec production d'eau et d'azote. Puis le liquide formé se solidifie en aiguilles blanches, fusibles à 204°-205° (n. c.). C'est une nouvelle substance, dépourvue d'azote : le dixanthyle $\left[CH \langle \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} \rangle O \right]^2$, dont la for-

(1) R. Fosse, *Revue générale des sciences pures et appliquées*, octobre 1902, p. 941.

mation est représentée par l'équation

$$2\,C^{13}H^{11}O^2N = 2\,N + 2\,H^2O + \left[CH\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle O\right]^2.$$

Action de l'alcool chlorhydrique à l'ébullition. — On obtient du chlorhydrate d'hydroxylamine, du xanthane et de l'aldéhyde éthylique. La réaction se fait en deux phases. Dans la première, la xanthylhydroxylamine se divise, en présence de HCl, en hydroxylamine, qui passe à l'état de chlorhydrate, et en chlorure de xanthyle instable; dans la deuxième, le sel de pyryle se transforme en xanthane, grâce à la déshydrogénation de l'alcool en aldéhyde

$$C^{13}H^{11}O^2N + 2\,HCl = NH^4OCl + CH\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle O.Cl,$$

$$CH\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle O.Cl + C^2H^6O = C^2H^4O + HCl + CH^2\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle O.$$

Xanthylsemicarbazide : $C^{14}H^{13}O^2N^3$. — Ce corps fond en tube étroit vers 170° et aussitôt produit un dégagement gazeux abondant. Il résulte de l'égalité

$$O\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle CHOH + NH^2NHCONH^2 = H^2O + C^{14}H^{13}O^2N^3.$$

Action de l'alcool chlorhydrique. — Dès qu'une petite quantité de xanthylsemicarbazide prend contact avec ce réactif, il se produit une solution jaune d'or, dont la nuance s'atténue, après quelques instants d'ébullition, en virant au vert. Il se forme du chlorhydrate de semicarbazide, de l'éthanal et du xanthane, d'après les équations

$$C^{14}H^{13}O^2N^3 + 2\,HCl = NH^2NHCONH^2.HCl + CH\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle O.Cl,$$

$$CH\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle O.Cl + C^2H^6O = C^2H^4O + HCl + CH^2\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle O,$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des chlorures de benzyle o- et p-nitrés avec l'acétylacétone.* Note de M. H. **Mech**, présentée par M. A. Haller.

Action du chlorure de benzyle p-nitré sur l'acétylacétone sodée. — Le mélange d'acétylacétone sodée, en solution dans l'alcool absolu, et de chlorure de benzyle *p*-nitré, en proportions équimoléculaires, a été chauffé à l'ébullition, pendant 2 à 3 heures. La solution noircit, il se dépose un précipité. Celui-ci, lavé à l'alcool, puis à l'eau, jusqu'à cessation de précipité par le nitrate d'argent, puis à l'alcool et à l'éther, laisse un résidu solide,

très léger, cristallin, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, d'une solubilité très faible dans l'acétone et le chloroforme. Point de fusion : 229°.

Les résultats obtenus dans l'analyse de ce corps s'écartent des chiffres correspondant à la réaction prévue, qui donnerait naissance au corps :

$$NO^2\underset{4}{C^6}\underset{1}{H^4}-CH^2CH\begin{cases}COCH^3\\COCH^3\end{cases}.$$

Ils correspondent à la formule du dérivé dibenzylé :

$$CH^3COCCOCH^3\begin{cases}CH^2C^6\underset{1}{H^4}\underset{4}{NO^2}\\CH^2C^6\underset{1}{H^4}\underset{4}{NO^2}\end{cases}\quad \text{(di-}p\text{-nitrobenzylacétylacétone).}$$

Le liquide alcoolique de la réaction précédente, séparé du précipité, donne, par évaporation de l'alcool ou addition d'eau, séparation d'un liquide goudronneux. Mis en contact avec l'acide chlorhydrique ou la soude étendus, ce liquide cristallise en partie. Les cristaux obtenus ont été purifiés par recristallisation dans l'éther. Ce corps se présente sous forme de longues et fines aiguilles, incolores, très solubles dans l'alcool et l'éther. Point de fusion : 40°-41°. L'analyse a montré que ce corps résulte de l'hydrolyse par la soude du dérivé monosubstitué, qui existerait dans le liquide goudronneux :

$$NO^2\underset{4}{C^6}\underset{1}{H^4}CH^2CH\begin{cases}COCH^3\\COCH^3\end{cases}+NaOH=CH^3COONa+\underbrace{NO^2\underset{4}{C^6}\underset{1}{H^4}CH^2CH^2COCH^3}_{p\text{-nitrophénylbutanone}}.$$

Le composé précédent a été chauffé en solution alcoolique, avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et du carbonate de soude pendant 2 heures. Par refroidissement, il se forme des cristaux en aiguilles mamelonnées ou en lames groupées en faisceaux, fondant à 120°. Ces cristaux, très solubles dans l'alcool chaud, recristallisent facilement par refroidissement.

L'analyse a montré que ce corps est l'oxime du corps précédent :

$$NO^2\underset{4}{C^6}\underset{1}{H^4}CH^2CH^2\underset{\|\atop NOH}{C}-CH^3$$

Il réduit le réactif cupropotassique et se dissout dans l'acide chlorhydrique en régénérant la cétone corespondante.

La phénylhydrazine détermine, dans une solution alcoolique du composé $NO^2\underset{4}{C^6}\underset{1}{H^4}CH^2CH^2COCH^3$, un précipité cristallin, légèrement jaune, qui doit être sa phénylhydrazone, bien que le chiffre obtenu dans le dosage de l'azote ait été un peu inférieur au résultat prévu, ce qui tient sans doute à

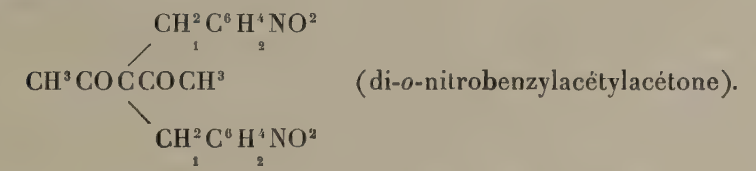
son instabilité. Ce corps, en effet, se décompose rapidement, en donnant un liquide rouge, visqueux.

Action du chlorure de benzyle o-nitré. — La réaction a été conduite comme dans le cas du dérivé *p*-nitré. Le mélange a été chauffé 1 heure 30 minutes environ. Il se forme un précipité qui est uniquement du chlorure de sodium (quantité sensiblement théorique).

En laissant reposer le liquide alcoolique, il s'est formé des cristaux prismatiques groupés en étoiles, fondant à 123°, très peu solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans le chloroforme. Il se sépare en même temps un liquide goudronneux.

Les cristaux ont été purifiés par lavage à l'alcool et à l'eau.

L'analyse a montré que ce corps est analogue à celui obtenu avec le dérivé *p*-nitré, ce serait donc le dérivé dibenzylé :



MINÉRALOGIE. — *Sur l'existence en Corse de porphyres quartzifères alcalins et sur un remarquable gisement d'orthose.* Note de M. **Deprat**, présentée par M. Michel Lévy.

I. Dans une série de Notes (¹) nous avons récemment décrit en détail le massif des roches sodiques (granites, granulites et pegmatites, microgranulites à riébeckite et ægyrine), qui s'étend au nord d'Evisa, de la rivière de Porto au Capo alla Cuculla et montré leur extension. Dans une récente campagne nous avons pu nous assurer que les roches similaires de la haute vallée de la Ficarella signalées près de Bonifacio, par M. Nentien (²), qui forment le coin N.-E. de la feuille de Vico, s'étendent jusqu'à

(¹) J. Deprat, *Note préliminaire sur les granulites sodiques de Corse* (*B. S. G. F.*, 4ᵉ série, t. V, 1905, p. 630). — *Les roches alcalines des environs d'Evisa* (*Corse*) (*Comptes rendus*, 15 janvier 1906). — *Étude pétrographique des roches éruptives sodiques de Corse* (*B. C. G. F.*, t. XVII, août 1906).

(²) Nentien, *Étude sur la constitution géologique de la Corse*. Impr. nationale, Paris, 1897.

la vallée de Taïta ; passant sous la masse des coulées de rhyolites (porphyres pétrosiliceux) de la haute vallée du Fango, elles viennent se confondre avec le massif des roches granitoïdes sodiques du massif de la Cuculla ; les coulées rhyolitiques épanchées lors de l'époque permienne dans une vaste vallée creusée dans les massifs éruptifs antérieurs au Carboniférien, les ont ainsi recouvertes en partie, scindant la masse primitive en deux parties. Ceci augmente singulièrement le domaine de ces roches intéressantes qui forment ainsi un massif de 27^{km} environ de longueur sur 12^{km} de large. Nous avions observé dans cette masse des types de structure très variés allant du granite aux différents types de microgranulites, mais nous n'en avions pas trouvé où la pâte microcristalline allât jusqu'à la texture cryptocristalline. Or nous avons trouvé cette année, dans le massif septentrional, dans la haute vallée de Taïta, tributaire du Fango, une série de roches filoniennes allant de la microgranulite au porphyre pétrosiliceux à pâte microfelsitique composée d'un mélange granulaire de feldspath et de quartz extrêmement ténus. Cette structure cryptocristalline est bien originale et nullement secondaire, c'est-à-dire ne provient pas d'une dévitrification postérieure. Ces filons sont généralement très minces, ne dépassant pas $0^{m},50$, ordinairement de $0^{m},20$ à $0^{m},30$ d'épaisseur, de couleur sombre, grise ou bleu foncé, tranchant sur la teinte rosée de la roche granitoïde encaissante.

Le type le plus ordinaire montre des phénocristaux peu abondants de *quartz* et d'*anorthose* noyés dans une pâte cristalline à peine visible au microscope, formée de *feldspath* et de *quartz*. Dans l'ensemble sont noyés de fins microlites d'*ægyrine,* extrêmement nombreux. La *riébeckite* existe parfois sous forme de petites baguettes très fines, soit seule, soit associée à axes parallèles à l'*ægyrine;* elle est moins abondante que le pyroxène et manque parfois complètement. Le *zircon* est fréquent dans certains cas. La pâte vitreuse fait toujours défaut.

Les roches filoniennes se rattachent étroitement par leur composition chimique et minéralogique et par leur texture aux porphyres granitiques à ægyrine du type de Grorud (grorudite de Brögger). Ce sont les dernières manifestations du magma qui donna naissance à l'énorme amas de roches granitoïdes sodiques de la feuille de Vico. D'abord eut lieu la mise en place, sous forme d'amas intrusifs, des granites et granulites à silicates ferrosodiques avec leur cortège de pegmatites. Postérieurement les microgranulites, micropegmatites, porphyres microfelsitiques de même composition minéralogique furent injectés dans les fissures de la masse antérieurement

consolidée. Ce fut le dernier écho de ce cycle de manifestations éruptives. Celles-ci ne reprirent qu'avec les éruptions orthophyriques du Carboniférien (trachytes anciens à hypersthène d'Osani).

II. Ce gisement s'observe sur la limite même du village de Partinello (feuille de Vico, quart N.-E.), sur le chemin muletier qui mène au col de Melza. La roche qui renferme les cristaux est une microgranulite très altérée. On les extrait assez facilement de la roche, bien qu'ils soient fragiles; leurs faces sont parfaitement polies, la plupart étant d'une fraîcheur parfaite; ils sont jaunes ou blanc rosé. Par leur rare état de conservation, leurs grandes dimensions, ils peuvent rivaliser avec ceux des plus célèbres gisements français. De plus, ils offrent de multiples combinaisons.

Cristaux simples. — On observe les deux types ordinaires : l'un allongé suivant l'arête $pg^1(001)(010)$, dans lequel le développement à peu près égal de ces deux faces donne au cristal l'aspect d'un prisme quadrangulaire; la longueur atteint 6^{cm} dans les plus gros échantillons, la moyenne étant de 2^{cm}. Ce type est moins fréquent que celui qui présente l'aplatissement sur $g^1(010)$ avec allongement suivant l'axe vertical. Ces deux formes simples sont très riches en faces; on observe toujours $p(001)$, $g^1(010)$, $g^2(130)$, $m(110)$, $a^{\frac{1}{2}}(\bar{2}01)$, $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$, $e^{\frac{1}{2}}(021)$. Les faces $g^2(130)$, $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$ et $e^{\frac{1}{2}}(021)$ sont toujours très bien développées. Les cristaux du second type ont en moyenne $2^{cm},5$ de long; j'en ai recueilli de 7^{cm}.

Cristaux maclés. — Plus abondants que les cristaux simples, ils offrent d'intéressantes combinaisons de macles entre elles ou avec des cristaux simples, semblablement à ce que l'on observe dans le gisement bien connu de Four-la-Brouque. La macle de Four-la-Brouque (ou de Manebach) est rare et toujours petite ainsi que celle de Baveno. Au contraire, celle de Carlsbad est remarquablement répandue et forme les deux tiers des échantillons; certains sont de grande taille et atteignent 7^{cm}; la macle est souvent formée de deux cristaux d'égales dimensions aplatis suivant $g^1(010)$; elle a lieu soit par accolement, soit par pénétration. Nous avons observé des combinaisons semblables à certaines de celles qui ont été déduites par M. Gonnard (1) et M. Lacroix (2). Très fréquente est la combinaison de deux macles de Carlsbad suivant la loi de l'albite.

J'ai également recueilli des groupements de macles de Carlsbad avec cristal simple, de macle de Carlsbad et de Four-la-Brouque, de Four-la-Brouque avec cristal simple et d'autres combinaisons rares non signalées à ma connaissance, notamment l'union de deux macles de Carlsbad disposées en sorte que leurs axes étant parallèles les

(1) *Bulletin de la Société de Minéralogie,* t. VI, 1883, p. 265; t. VIII, 1885, p. 307; t. XI, 1888, p. 177.

(2) *Minéralogie de la France et des Colonies,* t. II, Paris, Baudry, 1897.

deux groupes s'interpénètrent de façon que g^1 (010) de l'un des groupes devient exactement parallèle à g^2 (130) et les faces g^1 (010) des deux systèmes forment un angle très ouvert.

Ces diverses formes seront ultérieurement figurées.

BOTANIQUE. — *Sur la reproduction du Figuier.* Note de M. **Leclerc du Sablon**, présentée par M. Gaston Bonnier.

On sait que les Figuiers ont deux sortes de fleurs femelles. Les unes, à style long, se trouvent dans la plupart des figues comestibles et notamment dans les figues de Smyrne, qui renferment normalement des graines développées. Les autres, à style court, sont portées par certains Figuiers appelés Caprifiguiers, dont les figues ne sont, en général, pas comestibles; l'ovaire de ces fleurs se développe, mais, à la place de graine, renferme la larve d'un insecte du genre Blastophage, qui est l'agent de la pollinisation du Figuier; ce sont, comme on dit, des fleurs galles. Les faibles dimensions du style permettent au Blastophage, qui enfonce son oviducte dans le stigmate, de loger son œuf dans le nucelle, ce qui est impossible lorsque le style est long. On peut donc dire que le style court constitue une adaptation à la symbiose du Figuier et du Blastophage. L'importance de ce dimorphisme des fleurs femelles a été mis en évidence par les observations de Solms-Laubach. Cependant, les figues de la seconde récolte du Caprifiguier, celles qui mûrissent en automne, renferment quelquefois des graines, mais très peu. Solms-Laubach n'a trouvé que 20 graines dans 40 figues, mais l'état des matériaux ne lui a pas permis de reconnaître si les fleurs qui avaient produit ces graines étaient à style long ou à style court. Néanmoins, les auteurs qui, depuis, se sont occupés de la question, ont admis une spécialisation complète des deux sortes de fleurs; les fleurs à style long, adaptées à la production des graines, étant incapables de recevoir le Blastophage et les fleurs à style court, adaptées à la symbiose avec le Blastophage, étant considérées comme incapables de produire des graines.

L'étude de Caprifiguiers ayant poussé spontanément dans les départements du Gard, de Vaucluse et de l'Ardèche m'a montré que le Blastophage existe normalement dans cette région, ce qui, je crois, n'avait pas été signalé. De plus, dans les figues de la troisième récolte de l'un de ces Caprifiguiers, c'est-à-dire dans les figues qui passent l'hiver sur l'arbre et mûrissent au printemps, j'ai observé, au milieu de fleurs galles habitées

par le Blastophage, de nombreux akènes renfermant des graines bien développées, avec un embryon et un albumen semblables à ceux des figues de Smyrne. J'ai constaté de plus que les fleurs qui avaient produit ces graines étaient à style court comme les fleurs galles.

Cette observation montre d'abord que les Caprifiguiers peuvent produire des graines non seulement dans les figues d'automne, mais encore dans les figues d'hiver, ce qui n'avait pas été observé. En second lieu, la production de graines par des fleurs à style court montre que la spécialisation des deux sortes de fleurs femelles n'est pas complète, au moins pour ce qui concerne les fleurs à style court. Celles-ci sont aptes tout autant à produire des graines qu'à nourrir le Blastophage. Le Caprifiguier ne doit donc pas être considéré, ainsi qu'on l'a fait souvent, comme le mâle du Figuier ayant pour rôle de produire le pollen et de nourrir l'insecte destiné à transporter ce pollen sur un individu femelle. C'est une plante monoïque avec des fleurs mâles et des fleurs femelles normalement constituées et pouvant être prise comme le type d'une espèce. Les figues de la première récolte, mûres en été, renferment des fleurs mâles qui produisent le pollen et des fleurs femelles qui nourrissent le Blastophage ; sorti de ces figues, le Blastophage, couvert de pollen, entre dans une figue de la seconde ou de la troisième récolte qui ne renferme normalement que des fleurs femelles et là peut, soit déposer ses œufs dans les ovaires, ce qui assure la conservation de son espèce, soit polliniser certaines fleurs qui produiront des graines destinées à reproduire le Caprifiguier. Mais les fleurs qui produisent les graines ont exactement la même constitution que les fleurs galles.

ÉNERGÉTIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur l'équivalent moteur du travail résistant, en énergétique animale.* Note de M. **Jules Lefèvre**, présentée par M. Dastre.

Lorsqu'on lève et abaisse un poids par un mouvement de va-et-vient, le travail de la pesanteur *est nul.*

D'ailleurs, au sens purement mécanique, il est clair que le travail des forces du bras, à chaque moment égal et contraire, pendant ce va-et-vient, au travail de la pesanteur, *est* lui-même *nul.* A cet égard, il n'y a aucun doute.

Mais alors, après avoir élevé et abaissé un poids, après avoir monté et descendu un escalier, devra-t-on dire que l'on a fait un travail *nul?*

Assurément non; car il est certain, *a priori*, qu'à la descente comme à la montée il y a eu un *travail* et, dans les deux cas, *dépense* d'énergie.

La notion mécanique pure, strictement exacte, cela va sans dire, est donc insuffisante; elle laisse pour le moins dans l'esprit du physiologiste une équivoque, une contrainte et peut-être une erreur.

C'est pourquoi je propose de la compléter par l'introduction en Physiologie, dans nos calculs d'énergétique animale, d'une nouvelle quantité que j'appelle *équivalent énergétique moteur du travail résistant* ([1]), ([2]). Je m'explique.

Entre le travail moteur, la dépense d'énergie et le rendement, on a la relation fondamentale

(1) $$D = \frac{\varpi}{r},$$

relation qui exprime que r est le rapport entre le travail et la dépense.

Étendant cette relation au travail résistant, on aura évidemment

$$D' = \frac{\varpi'}{r'}.$$

Cette dernière équation peut s'écrire

(2) $$D' = \frac{1}{r} \times \frac{r}{r'}\varpi'.$$

Ajoutons maintenant membre à membre les équations (1) et (2), il viendra pour la dépense des deux travaux

(3) $$D + D' = \frac{1}{r}\left(\varpi + \frac{r}{r'}\varpi'\right).$$

Les équations (1) et (3) sont de même forme; elles ont l'une et l'autre pour deuxième membre le quotient d'un travail par le rendement r du travail moteur. La parenthèse de l'équation (3) représente donc le travail moteur qui aurait demandé même dépense d'énergie que les travaux ϖ et ϖ'.

Dès lors $\varpi + \frac{r}{r'}\varpi'$ donnera la mesure du *travail total* de l'organisme, et la quantité $\frac{r}{r'}\varpi'$ sera cette grandeur *de même* espèce et de même signe que ϖ,

---

([1]) Plus simplement *équivalent moteur du travail résistant*.

([2]) J'ai récemment développé cette théorie au premier Congrès international d'Hygiène alimentaire, octobre 1906.

additive comme $\mathfrak{T}$, que j'ai proposé d'appeler l'*équivalent énergétique moteur du travail résistant*.

La règle suivante la définit :

Règle de réduction d'un travail résistant en travail moteur énergétiquement équivalent. — Pour effectuer cette réduction, il suffit de multiplier par $\frac{r}{r'}$ la valeur absolue du travail résistant.

Au total, on a :

Équivalent moteur du travail résistant...	$\frac{r}{r'}\mathfrak{T}'$
Travail total.........................	$\mathfrak{T}+\frac{r}{r'}\mathfrak{T}'$
Dépense totale.........................	$\frac{1}{r}(\mathfrak{T}+\frac{r}{r'}\mathfrak{T}')$

A vrai dire, les valeurs de r et de $\frac{r}{r'}$ sont peu connues. On sait cependant par des recherches directes ou indirectes (¹) que le rendement utile r reste, dans les conditions normales de travail, voisin de 20 à 25 pour 100 pour l'homme et les animaux.

Quant à $\frac{r}{r'}$, la théorie nous apprend déjà, *a priori*, que ce rapport est inférieur à 1 et les belles recherches de M. Chauveau sur la roue de Hirn tendent en outre à fixer sa valeur dans le voisinage de $\frac{1}{2}$. Acceptons donc, au moins provisoirement (²), ces nombres. Nos formules deviendront :

Équivalent moteur de $\mathfrak{T}'$..................	$\frac{\mathfrak{T}'}{2}$
Travail total.........	$\mathfrak{T}+\frac{\mathfrak{T}'}{2}$
Dépense totale..........................	$\frac{1}{5}\left(\mathfrak{T}+\frac{\mathfrak{T}'}{2}\right)$

Appliquons ces formules : soit une ascension de 3000^{m} suivie d'une descente de 2000^{m}. Avec mes charges, je pèse 70^{kg}.

Mon travail sera donc $70\times3000+\frac{70\times2000}{2}=70\times4000=280000^{kgm}$;

(¹) Grandeau et Leclère, Müntz, A. Gautier, Atwater, Chauveau, etc.

(²) Évitons tout malentendu. Je n'attribue à ces chiffres aucune portée décisive ni en théorie ni en pratique. Mais, là où l'esprit ne se posait encore sur rien de précis, j'offre un premier appui.

c'est-à-dire qu'il m'aurait fallu faire 280000^{kgm} de *pur travail d'ascension* pour avoir la même dépense d'énergie que celle du travail *mixte* précédent.

On voit l'importance pratique de cette théorie et des formules qui en dérivent.

Application à l'évaluation du travail de la marche horizontale. — Remarquons d'abord que l'expression *travail de la marche horizontale* est incorrecte et doit être remplacée par celle-ci : *équivalent énergétique moteur de la marche horizontale.*

Quoi qu'il en soit, l'analyse de chaque pas montre, comme l'a fort bien établi Marey, l'existence d'oscillations verticales et horizontales du corps, comprenant chacune une phase de travail moteur et une phase de travail résistant. Marey, dans son évaluation du travail total de l'oscillation, attribue au travail résistant *la même valeur* qu'au travail moteur. Pour l'oscillation verticale d'amplitude h, par exemple, il met au compte d'un organisme de poids P, à chaque pas, un travail égal à $2Ph$.

Cette évaluation doit évidemment, d'après la théorie précédente, être remplacée par $Ph\left(1+\frac{r}{r'}\right)$ (1), soit environ $\frac{3}{2}Ph$.

Les chiffres de Marey sur le travail de la marche horizontale me paraissent donc trop élevés; ils doivent, toutes conditions égales, subir une réduction d'environ $\frac{1}{4}$.

A 4 heures l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures un quart.

M. B.

---

(1) Il serait puéril d'objecter que, les demi-oscillations de soulèvement et de descente étant les mêmes, le travail est le même. Ce serait pour le moins un postulat. Certes, dans les deux cas, on se sert du produit Ph; mais, pour la descente, on ne doit prendre que la fraction $\frac{r}{r'}$ de ce produit.